

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-203936

(43)Date of publication of application : 30.07.1999

(51)Int.Cl.

H01B 1/06

H01M 8/02

H01M 8/10

(21)Application number : 10-007203

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO  
LTD  
JSR CORP

(22)Date of filing : 19.01.1998

(72)Inventor : TAKADA KAZUNORI  
KONDO SHIGEO  
MINAMI TSUTOMU  
TATSUMISUNA MASAHIRO  
TAKEUCHI YASUMASA  
BESSHO KEIICHI

(54) PROTON-CONDUCTIVE BODY AND ELECTROCHEMICAL ELEMENT USING THE PROTON-CONDUCTIVE BODY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a conductive body excellent in proton conductivity and workability, by using a compound mainly composed of silicon oxide and a Bronsted acid, and a sulfonate of a block copolymer composed of conjugate diene units and aromatic vinyl units.

SOLUTION: A compound mainly composed of silicon oxide and a Bronsted acid is used as an inorganic compound used for a proton-conductive body. An organic compound comprising sulfonate as a block copolymer composed of conjugate diene units and aromatic vinyl units is used as a binder. Preferably, phosphoric acid or its derivative is used as the Bronsted acid added to silicon oxide. The Bronsted acid acts as a donor of protons and the silicon oxide has a structure with -OH groups joined to its surface in high concentration as end groups. Because protons in the -OH groups perform proton hopping motion, high proton conductivity is exhibited. This proton-conductive body is effective as electrolyte for electrochemical elements.

\* NOTICES \*

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1]A proton conductor consisting of a compound which makes silicon oxide and Bronsted acid a subject, and a sulfonation thing of a block copolymer which consists of a conjugated diene unit and an aromatic vinyl unit.

[Claim 2]A proton conductor consisting of a sulfonation thing of a compound which makes silicon oxide and Bronsted acid a subject, and a hydrogenation thing of a block copolymer which consists of a conjugated diene unit and an aromatic vinyl unit.

[Claim 3]Claim 1, wherein a compound which makes said silicon oxide and Bronsted acid a subject is compounded by a sol-gel method, or a proton conductor given in 2.

[Claim 4]The proton conductor according to claim 3, wherein a compound which makes a subject silicon oxide compounded by said sol-gel method and Bronsted acid is heated at not less than 100 \*\* the temperature of 200 \*\* or less.

[Claim 5]Claim 1, wherein said Bronsted acid is phosphoric acid or its derivative, or a proton conductor given in 2.

[Claim 6]A compound which makes said silicon oxide and Bronsted acid a subject is compounded from sol containing phosphoric acid and a silicon alkoxide, Claim 1, wherein the mixture ratio to a silicon alkoxide of phosphoric acid contained in said sol is 0.5 or less in a mole ratio, or a proton conductor given in 2.

[Claim 7]Claim 1, wherein said Bronsted acid is perchloric acid or its derivative, or a proton conductor given in 2.

[Claim 8]An electrochemical element using the proton conductor according to any one of claims 1 to 7.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

### [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to electrochemical elements which use a proton as conduction ionic species, such as a proton conductor and a fuel cell using this proton conductor further.

[0002]

[Description of the Prior Art]The substance to which ion moves the inside of a solid is energetically studied as a material which constitutes electrochemical elements including a cell. The ion conductor of various conduction ionic species, such as present  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{H}^+$ , and  $\text{F}^-$ , is found out.

The application to various electrochemical elements, such as a fuel cell and an electrochromic display device, is expected that what uses a proton ( $\text{H}^+$ ) as conduction ionic species especially is shown below.

[0003]In the fuel cell which used hydrogen as fuel, the reaction of  $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$  arises. the proton generated by this reaction moves in the inside of an electrolyte -- an air pole --  $\text{O}(1/2) + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O}$  -- it is consumed by a reaction. That is, the fuel cell which uses hydrogen as fuel can be constituted by using a proton conductor as an electrolyte. Development of the polymers solid oxide fuel cell which used the ion-exchange membrane as a proton conductor is performed briskly now, and the application to the power supply for deferment, the power supply for electromobiles, etc. is expected.

[0004]On the other hand, change of a color produces transition metal oxides, such as tungstic oxide and molybdenum oxide, by receipts and payments of the proton to the ion site in a crystalline lattice. For example, although tungstic oxide is light yellow, it assumes blue by a

proton being inserted into a crystalline lattice by the electrochemical reaction expressed with  $\text{WO}_3 + x\text{H}^+ + x\text{e}^- \rightarrow \text{H}_x\text{WO}_3$ . Since this reaction arises reversibly, it becomes the material of an electrochromic display device or dimming glass, but in that case, it is required to use the thing of proton conductivity as an electrolyte.

[0005]As mentioned above, various electrochemical elements can consist of using a proton conductor as an electrolyte. The proton conductor used since such an electrochemical element is constituted, it is required near a room temperature to show high proton conductivity, and as such a proton conductor, Organic matters, such as a polymers ion-exchange membrane with the side chain which contains perfluoro sulfonic acid in inorganic substances, such as a uranyl phosphoric acid hydrate or a molybdophosphoric acid hydrate, or vinyl fluoridation system polymers, are known.

[0006]However, since the proton in crystal water had contributed the above-mentioned inorganic proton conductor to conduction, under the elevated temperature, crystal water \*\*\*\*ed and the technical problem to which proton conductivity falls occurred.

[0007]The next characteristic is needed for the fuel cell as an electrochemical element produced by applying a proton conductor, and the electrochromic display device.

[0008]As for the fuel cell, promising \*\* of the use as a power supply for [ the object for deferment for electromobiles, etc. ] generating a high current comparatively is carried out. For that purpose, it is necessary to constitute the solid electrolyte layer of a large area.

[0009]One of the advantages of an electrochromic display device is a size of an angle of visibility. Since an electrochromic display device does not use a polarizing plate like a liquid crystal display panel, it can be recognized from a large angle. When an electrochromic element displays a large area, it is more effective compared with other display devices, such as a liquid crystal display element, than compared with this characteristic, and also in order to use it for such a use, large area-ization of the electrolyte layer serves as indispensable art.

[0010]Vacuum deposition, the cast method, etc. are mentioned as a method of forming an inorganic substance filmy.

[0011]However, it is difficult to become what has high cost in the thin-film-forming method by vacuum deposition, and also to obtain the thin film of a large area.

[0012]Although the cast method is a method of obtaining the proton conductivity thin film of a large area by carrying out the cast of the sol containing a proton conductor on a substrate, and gelling it, the fine pores formed when a solvent evaporates in the thin film obtained by such a method exist. As a result, since the active material of a fuel cell is a gas of hydrogen and oxygen when applying a proton conductor to a fuel cell, for example, these gases pass the fine pores of proton conductor gel, and there is a problem to which generation efficiency falls.

[0013]Such a technical problem is solved and the method of adding and composite-izing

plastic resin to solid electrolyte powder as one method of producing the electrolyte layer of a large area is proposed.

[0014]However, when the compound which proton conduction produces with the crystal water described previously is composite-ized with plastic resin. Since hopping movement of the proton between crystal water was checked with plastic resin, or proton conductivity fell, that crystal water \*\*\*\*s in an elevated temperature also had the technical problem that proton conductivity fell.

[0015]Although an ion-exchange membrane has an advantage from which the film of the large area which was comparatively easily excellent in processability is obtained, it is expensive at present.

Furthermore, development of the proton conductor of low cost was desired.

When ion-exchange resin shows high ion conductivity and water content dried it only in the high state (tens of %), it also had the technical problem that proton conductivity fell.

[0016]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]Artificers solved the above technical problem, were excellent in proton conductivity, and in order to obtain the proton conductor which does not have the fall of proton conductivity under a drying atmosphere, they proposed the proton conductor from the compound which makes silicon oxide and Bronsted acid a subject, and the polymer which has a sulfone group in a side chain.

[0017]Mechanical properties, such as tensile strength of the polymer which has a sulfone group in a side chain, and flexibility, change greatly with selections of a principal chain part. That is, when selection of a main chain is not appropriate, it can become what has the scarce processability of the acquired proton conductivity.

[0018]In the polymer which has a sulfone group in a side chain, especially, this invention chooses a desirable polymer and an object of this invention is to provide the proton conductor which excelled proton conductivity in processability.

[0019]

[Means for Solving the Problem]A proton conductor is obtained from a compound which makes silicon oxide and Bronsted acid a subject, and a sulfonation thing of a block copolymer which consists of a conjugated diene unit and an aromatic vinyl unit.

[0020]A proton conductor is obtained from a sulfonation thing of a compound which makes silicon oxide and Bronsted acid a subject, and a hydrogenation thing of a block copolymer which consists of a conjugated diene unit and an aromatic vinyl unit.

[0021]What was compounded by a sol-gel method is used as a compound which makes silicon oxide and Bronsted acid a subject.

[0022]A compound which makes a subject silicon oxide compounded by a sol-gel method and Bronsted acid is heated and used at not less than 100 \*\* the temperature of 200 \*\* or less.

[0023]Phosphoric acid or its derivative is used as Bronsted acid. The mixture ratio to a silicon alkoxide of phosphoric acid and phosphoric acid contained in said sol using what was compounded from sol containing a silicon alkoxide is made or less into 0.5 by a mole ratio as a compound which makes silicon oxide and Bronsted acid a subject.

[0024]Perchloric acid or its derivative is used as Bronsted acid. An electrochemical element is obtained using any of the above, or a proton conductor.

[0025]

[Embodiment of the Invention]As the proton conductor by this invention consists of an inorganic compound and a high molecular compound and it indicated to claim 1, It is characterized by an inorganic compound's being a compound which makes silicon oxide and Bronsted acid a subject, and being a sulfonation thing of the block copolymer in which a high molecular compound consists of a conjugated diene unit and an aromatic vinyl unit.

[0026]It is a compound which makes silicon oxide and Bronsted acid of a statement point \*\* by artificers with a subject as an inorganic compound used for the proton conductor of this invention. If Bronsted acid is added to silicon oxide, Bronsted acid will act as a donor of a proton and it will become the structure which - OH radical combined at high concentration as an end group on the surface of silicon oxide. In order that the proton of this - OH radical may perform hopping movement, high proton conductivity is shown.

[0027]Although the silica gel which supported sulfuric acid on the surface is mentioned as a proton conductor using the silicon oxide known until now, in the proton conductor obtained by this invention, change is seen by the position of the infrared absorption spectrum by - OH radical with the concentration of Bronsted acid. From this, not only the thing with which the proton conductor by this invention only supported acid on the surface but silicon oxide and Bronsted acid form a compound.

[0028]When the substance which proton conduction produces with crystal water is used, under a drying atmosphere, proton conductivity falls by losing crystal water. To it, in the proton conductor by this invention, proton conduction has happened focusing on - OH radical combined with the silicon oxide surface, and since it is hard to be desorbed from - OH radical which carried out the chemical bond in this way also under a drying atmosphere, the fall of proton conductivity is hardly produced.

[0029]However, the proton conductor obtained from such silicon oxide and Bronsted acid, It is a thing of a hard weak solid state, and since the powder particle at the time of grinding further is lacking in moldability, in order to apply to a practical use element, it needs to improve the moldability and the processability of a proton conductor by composite-ization with a binding material etc.

[0030]It is necessary to use here the substance which does not bar proton conductivity as a substance used as a binding material. High moldability and processability can be given by

using the polymer which has a sulfone group in a side chain as a binding material, the proton of -OH radical combined with the silicon oxide surface being able to move via  $-\text{SO}_3^-$  of a sulfone group, and maintaining high proton conductivity.

[0031]As a polymer which has a sulfone group used here in a side chain, the sulfonation thing of the block copolymer in which \*\*\*\*\* becomes claim 1 from a value diene unit and an aromatic vinyl unit is preferred. The proton conductor which is rich in processability, such as a mechanical strength and flexibility, by using such a polymer especially in addition to high ion conductivity can be obtained.

[0032]In this invention, a "unit" shows the structure of each monomer origin after a monomer carries out a radical polymerization. The conjugated diene unit which constitutes the sulfonation thing used for this invention is the structure after a conjugated diene compound polymerizes. As an example of a conjugated diene compound, for example 1,3-butadiene, 1,2-butadiene, 1,2-pentadiene, 1,3-pentadiene, 2,3-pentadiene, isoprene, 1,2-hexadiene, 1,3-hexadiene, 1,4-hexadiene, 1,5-hexadiene, 2,3-hexadiene, 2,4-hexadiene, 2,3-dimethyl-1,3-butadiene, 2-ethyl-1,3-butadiene, 1,2-heptadiene, 1,3-heptadiene, 1,4-heptadiene, 1,5-heptadiene, 1,6-heptadiene, 2,3-heptadiene, The aliphatic series or the alicycle fellows diene compound of the branched carbon numbers 4-7 besides being 2,5-heptadiene, 3,4-heptadiene, 3,5-heptadiene, a cyclopentadiene, a dicyclopentadiene, ethylidene norbornene, etc. is mentioned. These are one-sort independent, or can use together and use two or more sorts. They are 1,3-butadiene and isoprene preferably among these.

[0033]An aromatic vinyl unit is the structure after an aromatic vinyl compound polymerizes. As an example of an aromatic vinyl compound, styrene, alpha-methylstyrene, o-methylstyrene, p-methylstyrene, m-methylstyrene, vinylnaphthalene, etc. are mentioned. These are one-sort independent, or two or more sorts can be used together and used for them.

[0034]These compounds can be used as a monomer and a block copolymer can be compounded with publicly known polymerization methods, such as anionic polymerization. As a desirable block copolymer, a styrene isoprene block copolymer, 2 yuan block copolymers, such as a styrene butadiene block copolymer; Styrene isoprene styrene block copolymer, Although 3 yuan block copolymers, such as styrene butadiene styrene block copolymer and a butadiene styrene butadiene block copolymer, etc. are mentioned, a 4 yuan or more block copolymer can also be used arbitrarily. It is the above-mentioned 3 yuan block copolymer especially preferably.

[0035]As a sulfonation thing of the block copolymer which consists of a conjugated diene unit and an aromatic vinyl unit, the hydrogenation thing indicated to claim 2 is preferred. A non-hydrogenation thing is carrying out hydrogenation of the block copolymer to being an elastomer in which the double bond over which a bridge is not constructed exists, It becomes what has the high tensile strength of the proton conductor which the chain union phase which

is equivalent to the point constructing a bridge by thermoplastic elastomer is made, and is obtained as a result, and oxidation resistance will also become high.

[0036]The hydrogenation thing of the block copolymer according to claim 2 is obtained by carrying out hydrogenation of the conjugated diene unit of the above-mentioned block copolymer using a publicly known catalyst and publicly known conditions.

[0037]Restriction in particular does not have the weight average molecular weight (Mw) of the above-mentioned block copolymer and its hydrogenation thing, and it is 3,000 to about 1,000,000 in polystyrene conversion.

[0038]The sulfonation thing used for this invention is obtained by sulfonating the above-mentioned block copolymer or its hydrogenation thing on publicly known conditions using publicly known sulfonating agents, such as a sulfuric anhydride, a sulfuric anhydride / electron donative compound complex, concentrated sulfuric acid, fuming sulfuric acid, and chlorosulphonic acid.

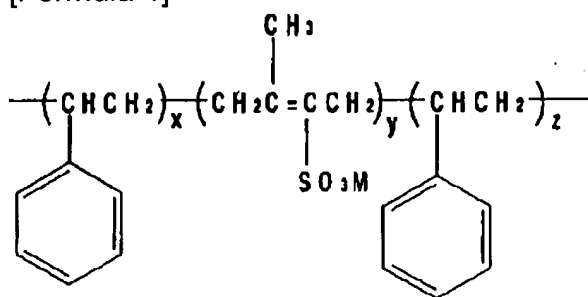
[0039]The desirable sulfonation rate of the sulfonation thing used for this invention is 3-mol % - 60-mol %, and is desirable from viewpoints of solubility etc. to the organic solvent of a sulfonation thing. [ especially 5 mol % - 30 mol% of ] Here, a "sulfonation rate" expresses the rate of the sulfonated unit in the total monomer unit in a polymer with mol %.

[0040]There is no restriction in particular in the counter ion of a sulfonic group, and a proton, lithium salt, sodium salt, potassium salt, etc. are used.

[0041]As a desirable sulfonation thing, the structural formula of the styrene ghost of styrene isoprene styrene block copolymer is shown by (\*\* 1), for example. However, the inside (\*\* 1) M shows metal atoms, such as a hydrogen atom or Li, Na, and K.

[0042]

[Formula 1]



[0043]Most - OH radicals combined with silicon oxide exist in the silicon oxide surface. The compound which makes a subject the silicon oxide compounded by the sol-gel method and Bronsted acid becomes a thing of high surface area, and can make density of - OH radical high. As a result, since it becomes the thing excellent in proton conductivity, the sol-gel method which indicated silicon oxide and Bronsted acid to claim 3 as a synthetic method of the compound made into a subject is used preferably.



[0044]The solution exists in the compound which makes a subject the silicon oxide obtained by the above-mentioned sol-gel method, and Bronsted acid all over a fine hole, and Bronsted acid exists in this solution. Therefore, it becomes unstable [ the characteristic ] easily that the presentation of a solution changes with change of temperature or the water vapor pressure in the atmosphere, and proton conductivity changes etc. For this reason, by heating at the temperature of not less than 100 \*\*, the moisture which exists all over a fine hole is removed, it becomes the structure which Bronsted acid combined with the amorphous skeleton, and, as a result, the characteristic is stable. For example, when obtaining the compound which makes silicon oxide and phosphoric acid a subject, using phosphoric acid as Bronsted acid, in what was heat-treated at a temperature lower than 100 \*\*. The absorption peak which belongs to  $\text{PO}_4^{3-}$  appears in the infrared absorption spectrum, and it is thought that the phosphoric acid aqueous solution exists all over the fine hole of a compound. When it heats with still higher heat treatment temperature to it, the intensity of the absorption peak which belongs to  $\text{PO}_4^{3-}$  falls, and the absorption peak which belongs to the structure of Si-O-P in connection with it appears. It has suggested that the used phosphoric acid combined this with the amorphous skeleton, and, as a result, the structure of a compound and the characteristic are stabilized.

[0045]When cooking temperature exceeds 200 \*\*, proton conductivity falls because a compound which makes silicon oxide and Bronsted acid a subject decomposes by dehydration and crystallizes. In order to stabilize the characteristic of a proton conductor, without reducing proton conductivity, it is more desirable than the above thing to heat a compound which makes a subject silicon oxide compounded by a sol-gel method and Bronsted acid at not less than 100 \*\* the temperature of 200 \*\* or less.

[0046]Phosphoric acid or its derivative is trivalent Bronsted acid, When a proton conductor is compounded using this acid, it becomes what has high proton concentration, and since a proton conductor in which high ion conductivity is shown is obtained, as Bronsted acid, phosphoric acid or its derivative is used especially preferably.

[0047]In a compound which made silicon oxide and plain Stead acid a subject, it becomes what has high -OH concentration in an obtained compound, and high proton conductivity is shown, so that there is much content of Bronsted acid. However, when phosphoric acid is used as Bronsted acid, when content of phosphoric acid is too much high, Since not only the processability and moldability fall, but proton conductivity which an obtained compound showed deliquescence and in which it was able to grow in a humid atmosphere swells and the electrical property of a proton conductor changes, the characteristic of an electrochemical element using this falls. Therefore, a compound which makes silicon oxide and Bronsted acid a subject, When compounding from sol containing phosphoric acid and a silicon alkoxide, it is preferred that a compound obtained by making or less into 0.5 the mixture ratio to a silicon

alkoxide of phosphoric acid contained in sol by a mole ratio shall not show deliquescence.

[0048] Since the operation of perchloric acid as a proton donor is strong, when this Bronsted acid is used as a dopant to silicon oxide, it becomes what has the high proton conductivity of a compounded proton conductor. As Bronsted acid, perchloric acid is especially used preferably from this.

[0049] Since a proton conductor produced by doing in this way can be formed filmy [ a large area ] comparatively easily, it is effective as an electrolyte for electrochemical elements.

[0050]

[Example] Hereafter, this invention is explained in detail using an example.

[0051] What was used by the following examples and comparative examples as a sulfonation thing of the copolymer which consists of a conjugated diene unit and an aromatic vinyl unit was summarized in (Table 1).

[0052]

[Table 1]

No.	対応 実施例	ブロック共重合体		スルホン化物		
		種類	重量平均 分子量	スルホン 化率	対 イオン	スルホン化の特徴
1	実施例 1	SISブロック共重合体 (10/80/10)	150000	5	Li	イソプレン部分を 優先的にスルホン化
2	実施例 2	SISブロック共重合体 (10/80/10)	150000	20	Li	イソプレン部分を 優先的にスルホン化
3	実施例 3	BSBブロック共重合体 の水添物(20/60/20)	100000	5	H	スチレンの芳香族部分を スルホン化
4	実施例 4	BSBブロック共重合体 の水添物(20/60/20)	100000	20	H	スチレンの芳香族部分を スルホン化
5	比較例 1	ポリイソプレン	100000	5	Li	イソプレン部分を スルホン化
6	比較例 2	ポリイソプレン	100000	20	Li	イソプレン部分を スルホン化

SISブロック共重合体：スチレン-イソプレン-スチレンブロック共重合体

BSBブロック共重合体：ブタジエン-スチレン-ブタジエンブロック共重合体

[0053](Example 1) In this example, the silica gel which doped phosphoric acid is used as a compound which makes silicon oxide and Bronsted acid a subject, The example which

produced the proton conductor is described using the sulfonated styrene isoprene styrene block copolymer which was shown by 1 of Table 1 as a sulfonation thing of the block copolymer which consists of a conjugated diene unit and an aromatic vinyl unit.

[0054]First, the silica gel which doped phosphoric acid was compounded by the following methods. It diluted in ethanol, using a tetraethoxysilane (TEOS) as a starting material for compounding silica gel. It was made for the mixture ratio of TEOS and ethanol to be set to 1:4 by a mole ratio at this time. Further, pure water was added to this solution so that HCl might similarly be set [ hydrochloric acid aqueous solution / 8 and / 3.6wt% ] to 0.01 in 0.01 and tetraethylammonium tetrafluoroborate by a mole ratio to TEOS to TEOS by a mole ratio, and it stirred for 5 minutes. Then, the 85wt% phosphoric acid aqueous solution was added so that it might be set to  $\text{TEOS}:\text{H}_3\text{PO}_4=1:0.5$ , and it stirred in the well-closed container for 3 hours.

Finally it gelled for 5 hours and the silica gel which heated at 150 \*\* for 2 hours, and doped phosphoric acid was obtained.

[0055]The weight average molecular weight to which styrene isoprene styrene block copolymer carried out block copolymerization of the monomeric unit by the ratio of 10:80:10 is a thing of 150000. The sulfonation thing which sulfonated this block copolymer 5% and sulfonated the isoprene portion preferentially was obtained.

[0056]The silica gel which doped the phosphoric acid obtained as mentioned above was ground, and it stirred in the toluene solution of a sulfonation thing. However, it was made for the ratio of silica gel to a sulfonation thing to be set to 20:1 by a weight ratio. At the end, the solvent was volatilized, stirring and the proton conductor was obtained.

[0057]Thus, the ionic conductivity of the obtained proton conductor was measured by the following methods. Pressing of the 200 mg was carried out for the proton conductor to the pellet type of 10 mmphi, gold foil was welded by pressure to the both sides, and it was considered as the electrode for ionic conductivity measurement. Thus, the ionic conductivity of these proton conductors at each temperature was measured by the alternating-current-impedance method using the constituted electrochemical cell. As a result, the ionic conductivity at 25 \*\* was  $5.2 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ .

[0058]It put in the desiccator into which diphosphorus pentaoxide was put by using this proton conductor as a drier, and saved for seven days at the temperature of 100 \*\*, and when ionic conductivity was measured after that, most falls of conductivity were not observed.

[0059]According to this invention, it turned out that high ion conductivity is shown and the proton conductor which does not have the fall of ionic conductivity under a drying atmosphere is obtained as mentioned above.

[0060](Example 2) In this example, the proton conductor was produced by the same method as Example 1 except having used the sulfonated styrene isoprene styrene block copolymer which was shown by 2 of Table 1 as a sulfonation thing of the block copolymer which consists

of a conjugated diene unit and an aromatic vinyl unit.

[0061]The weight average molecular weight to which styrene isoprene styrene block copolymer carried out block copolymerization of the monomeric unit by the ratio of 10:80:10 is a thing of 150000. The sulfonation thing which sulfonated this block copolymer 20% and sulfonated the isoprene portion preferentially was obtained.

[0062]Using the sulfonation thing obtained as mentioned above, the proton conductor was created by the same method as Example 1, and the ionic conductivity was measured. The ionic conductivity at 25 °C obtained as a result was  $1.1 \times 10^{-4}$  S/cm.

[0063]It put in the desiccator into which diphosphorus pentaoxide was put by using this proton conductor as a drier, and saved for seven days at the temperature of 100 °C, and when ionic conductivity was measured after that, most falls of conductivity were not observed.

[0064]According to this invention, it turned out that high ion conductivity is shown and the proton conductor which does not have the fall of ionic conductivity under a drying atmosphere is obtained as mentioned above.

[0065](Example 3) Except having used the hydrogenation thing of the sulfonated butadiene styrene butadiene block copolymer which was shown by 3 of Table 1 in this example as a sulfonation thing of the block copolymer which consists of a conjugated diene unit and an aromatic vinyl unit, The proton conductor was produced by the same method as Example 1.

[0066]The weight average molecular weight which the hydrogenation thing of the butadiene styrene butadiene block copolymer made carry out block copolymerization of the monomeric unit by the ratio of 20:60:20, and carried out hydrogenation is a thing of 100000. The sulfonation thing which sulfonated this block copolymer 5% and sulfonated the aromatic moiety of styrene preferentially was obtained.

[0067]Using the sulfonation thing obtained as mentioned above, the proton conductor was created by the same method as Example 1, and the ionic conductivity was measured. The ionic conductivity at 25 °C obtained as a result was  $7.1 \times 10^{-6}$  S/cm.

[0068]It put in the desiccator into which diphosphorus pentaoxide was put by using this proton conductor as a drier, and saved for seven days at the temperature of 100 °C, and when ionic conductivity was measured after that, most falls of conductivity were not observed.

[0069]According to this invention, it turned out that high ion conductivity is shown and the proton conductor which does not have the fall of ionic conductivity under a drying atmosphere is obtained as mentioned above.

[0070](Example 4) Except having used the hydrogenation thing of the sulfonated butadiene styrene butadiene block copolymer which was shown by 4 of Table 1 in this example as a sulfonation thing of the block copolymer which consists of a conjugated diene unit and an aromatic vinyl unit, The proton conductor was produced by the same method as Example 1.

[0071]The weight average molecular weight which the hydrogenation thing of the butadiene

styrene butadiene block copolymer made carry out block copolymerization of the monomeric unit by the ratio of 20:60:20, and carried out hydrogenation is a thing of 100000. The sulfonation thing which sulfonated this block copolymer 20% and sulfonated the aromatic moiety of styrene preferentially was obtained.

[0072]Using the sulfonation thing obtained as mentioned above, the proton conductor was created by the same method as Example 1, and the ionic conductivity was measured. The ionic conductivity at 25 \*\* obtained as a result was  $1.8 \times 10^{-4}$  S/cm.

[0073]It put in the desiccator into which diphosphorus pentaoxide was put by using this proton conductor as a drier, and saved for seven days at the temperature of 100 \*\*, and when ionic conductivity was measured after that, most falls of conductivity were not observed.

[0074]According to this invention, it turned out that high ion conductivity is shown and the proton conductor which does not have the fall of ionic conductivity under a drying atmosphere is obtained as mentioned above.

[0075](Comparative example 1) The proton conductor was produced by the same method as Example 1 except having used the sulfonated polyisoprene polymer which was shown by 5 of Table 1 as a sulfonation thing of polymers other than the block copolymer which consists of a conjugated diene unit and an aromatic vinyl unit for comparison.

[0076]As for the polyisoprene polymer, weight average molecular weight used the thing of 100000. The sulfonation thing which sulfonated this block copolymer 5% and sulfonated the isoprene portion was obtained.

[0077]Using the sulfonation thing obtained as mentioned above, the proton conductor was created by the same method as Example 1, and the ionic conductivity was measured. The ionic conductivity at 25 \*\* obtained as a result was  $2.5 \times 10^{-6}$  S/cm.

[0078]It put in the desiccator into which diphosphorus pentaoxide was put by using this proton conductor as a drier, and saved for seven days at the temperature of 100 \*\*, and when ionic conductivity was measured after that, most falls of conductivity were not observed.

[0079](Comparative example 2) The proton conductor was produced by the same method as Example 1 except having used the sulfonated polyisoprene polymer which was shown by 6 of Table 1 as a sulfonation thing of polymers other than the block copolymer which consists of a conjugated diene unit and an aromatic vinyl unit for comparison.

[0080]As for the polyisoprene polymer, weight average molecular weight used the thing of 100000. The sulfonation thing which sulfonated this block copolymer 20% and sulfonated the isoprene portion was obtained.

[0081]Using the sulfonation thing obtained as mentioned above, the proton conductor was created by the same method as Example 1, and the ionic conductivity was measured. The ionic conductivity at 25 \*\* obtained as a result was  $4.8 \times 10^{-5}$  S/cm.

[0082]It put in the desiccator into which diphosphorus pentaoxide was put by using this proton conductor as a drier, and saved for seven days at the temperature of 100 \*\*, and when ionic conductivity was measured after that, most falls of conductivity were not observed.

[0083]The hauling examination of the proton conductor obtained by Example 1 - Example 4 and the comparative example 1, and the comparative example 2 was done. The result is shown in Table 2. All over Table 2, the sample of No.6 was shown for the pace of expansion in the point of rupture, and tensile strength as 1.0. The ionic conductivity measured above for reference was shown.

[0084]

[Table 2]

No.	対応実施例	機械的特性 (No.6の試料を1とする)		イオン伝導度 [S/cm]
		伸 び 率	引っ張り強度	
1	実施例 1	3.7	4.9	$5.2 \times 10^{-6}$
2	実施例 2	1.5	1.2	$1.1 \times 10^{-4}$
3	実施例 3	5.5	5.7	$7.1 \times 10^{-6}$
4	実施例 4	2.1	2.8	$1.8 \times 10^{-4}$
5	比較例 1	2.6	3.4	$4.0 \times 10^{-6}$
6	比較例 2	1.0	1.0	$8.3 \times 10^{-6}$

[0085]The above result shows that the proton conductor obtained by Example 2, Example 4, and the comparative example 2 shows ion conductivity higher than the proton conductor obtained by Example 1, Example 3, and the comparative example 1. The proton conductor obtained in Example 1 and Example 3, It turns out that the proton conductor which showed tensile strength and a pace of expansion higher than the comparative example 1, showed still higher ionic conductivity, and was obtained in Example 2 and Example 4 shows tensile strength and a pace of expansion higher than the comparative example 2, and still higher ionic conductivity is shown.

[0086]That is, when a polymer with a high sulfonation rate is used, high ion conductivity is shown, and when the sulfonation thing of the block copolymer which consists of a conjugated diene unit and an aromatic vinyl unit when a sulfonation rate is the same is used, high tensile strength and a pace of expansion are shown. although the ion conductivity it is higher to boil when the sulfonation thing of the block copolymer which consists of a conjugated diene unit and an aromatic vinyl unit when a sulfonation rate is the same is used was shown, Since the mechanical strength of the polymer increased, this is considered because the junction nature between the silica gel particles which doped phosphoric acid used as the main place of ion

conduction increased.

[0087]The above thing showed that the proton conductor it had a proton conductor, and high ion conductivity and processability (mechanical strength) according to this invention was obtained.

[0088](Example 5) In this example, the proton conductor was produced by the same method as Example 4 except having changed the cooking temperature of the compound which makes silicon oxide and Bronsted acid a subject.

[0089]First, the silica gel which doped phosphoric acid was compounded by the following methods. As a starting material for compounding silica gel, it diluted in ethanol using the tetraethoxysilane (TEOS) like Example 1. It was made for the mixture ratio of TEOS and ethanol to be set to 1:4 by a mole ratio at this time. Further, pure water was added to this solution so that HCl might similarly be set [ hydrochloric acid aqueous solution / 8 and / 3.6wt% ] to 0.01 in 0.01 and tetraethylammonium tetrafluoroborate by a mole ratio to TEOS to TEOS by a mole ratio, and it stirred for 5 minutes. Then, the 85wt% phosphoric acid aqueous solution was added so that it might be set to  $\text{TEOS}:\text{H}_3\text{PO}_4=1:0.5$ , and it stirred in the well-closed container for 3 hours. Finally it gelled for 5 hours and the silica gel which heated at the temperature of 60 ° - 250 ° for 2 hours, and doped phosphoric acid was obtained. It did not heat-treat for comparison but the silica gel which doped phosphoric acid was obtained.

[0090]If it was as a sulfonation thing of the block copolymer which consists of a conjugated diene unit and an aromatic vinyl unit, the sulfonated same \*\*\*\*\*- styrene butadiene block copolymer as Example 4 was used.

[0091]The silica gel which doped the phosphoric acid obtained as mentioned above was ground, and it stirred in the toluene solution of a sulfonation thing. However, it was made for the ratio of silica gel to a sulfonation thing to be set to 20:1 by a weight ratio. At the end, the solvent was volatilized, stirring and the proton conductor was obtained.

[0092]Thus, the ionic conductivity of the obtained proton conductor was measured by the same method as Example 1. The relation between the ionic conductivity in the room temperature acquired as a result and the cooking temperature of the silica gel which doped phosphoric acid is shown in drawing 1. However, about the result of having used the silica gel which did not heat-treat in drawing 1, heat treatment temperature is shown as 25 ° of a room temperature.

[0093]When cooking temperature was 200 ° or less, ionic conductivity shows the high value exceeding  $10^{-4}\text{S/cm}$ , and this result showed that the proton conductor which has high ion conductivity could be obtained because cooking temperature shall be 200 ° or less.

[0094]When the tensile strength of the proton conductor obtained in this example was investigated, the almost same pace of expansion and tensile strength as what obtained any proton conductor in Example 4 were shown.

[0095]When it put in the desiccator into which diphosphorus pentaoxide was put by using this

proton conductor as a drier, it saved for seven days at 100 °C and ionic conductivity was measured after that, most falls of conductivity were not observed about what heat-treated above 100 °C, but. About what did not heat-treat, and the thing which heat-treated at 60 °C, the fall of the ionic conductivity of an about single figure was seen.

[0096]As mentioned above, according to not less than 100 °C this invention which shall be 200 °C or less, the cooking temperature of the compound which makes a subject the silicon oxide compounded by the sol-gel method, and Bronsted acid. It turned out that the proton conductor which shows high ion conductivity and processability and does not have the fall of ionic conductivity under a drying atmosphere is obtained.

[0097](Example 6) In this example, the proton conductor was produced by the same method as Example 4 except having changed TEOS at the time of obtaining the compound which makes silicon oxide and Bronsted acid a subject, and the mixture ratio of  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

[0098]First, the silica gel which doped phosphoric acid was compounded by the following methods. As a starting material for compounding silica gel, it diluted in ethanol using the tetraethoxysilane (TEOS) like Example 1. It was made for the mixture ratio of TEOS and ethanol to be set to 1:4 by a mole ratio at this time. Further, pure water was added to this solution so that HCl might similarly be set [ hydrochloric acid aqueous solution / 8 and / 3.6wt% ] to 0.01 in 0.01 and tetraethylammonium tetrafluoroborate by a mole ratio to TEOS to TEOS by a mole ratio, and it stirred for 5 minutes. Then, the 85wt% phosphoric acid aqueous solution was added so that it might be set to  $\text{TEOS}:\text{H}_3\text{PO}_4=1:0.2 - 1.0$ , and it stirred in the well-closed container for 3 hours. Finally it gelled for 5 hours and the silica gel which heated at the temperature of 150 °C for 2 hours, and doped phosphoric acid was obtained.

[0099]If it was as a sulfonation thing of the block copolymer which consists of a conjugated diene unit and an aromatic vinyl unit, the sulfonated same butadiene styrene butadiene block copolymer as Example 4 was used.

[0100]The silica gel which doped the phosphoric acid obtained as mentioned above was ground, and it stirred in the toluene solution of a sulfonation thing. However, it was made for the ratio of silica gel to a sulfonation thing to be set to 20:1 by a weight ratio. At the end, the solvent was volatilized, stirring and the proton conductor was obtained.

[0101]Thus, the ionic conductivity of the obtained proton conductor was measured by the same method as Example 1. The relation of the cooking temperature of the ratio ( $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{TEOS}$ ) of TEOS in the sol used when obtaining the silica gel which doped the ionic conductivity and phosphoric acid in the room temperature acquired as a result to phosphoric acid is shown in drawing 2.

[0102]It turned out that the proton conductor in which high proton conductivity is shown can be obtained, so that the phosphoric acid concentration in sol was higher than this result.



[0103]When the tensile strength of the proton conductor obtained in this example was investigated, the almost same pace of expansion and tensile strength as what obtained any proton conductor in Example 4 were shown.

[0104]It continued, these proton conductors were saved in 80 \*\* and the constant temperature/humidity chamber of 80% of relative humidity, and the aging was observed. As a result, about the thing of  $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{TEOS} \geq 0.75$ , the proton conductor swelled and the mechanical strength of the proton conductor became that which fell extremely. When change was not seen about the thing of  $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{TEOS} \leq 0.5$  as for an exterior but the ionic conductivity after preservation was further measured to it, the big change about proton conductivity was not seen.

[0105]As mentioned above, according to this invention which sets to  $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{TEOS} \leq 0.5$  the ratio of TEOS in the sol used when obtaining the silica gel which doped phosphoric acid to phosphoric acid. It turned out that high ion conductivity and processability are shown and a stable proton conductor is obtained also to the moisture in the atmosphere.

[0106](Example 7) In this example, the example which replaced with the phosphoric acid used in Example 4 as Bronsted acid, and compounded the proton conductor using perchloric acid is explained.

[0107]Pure water and chloride were added to what diluted TEOS with ethanol like Example 1, and perchloric acid was added further. It was made for the quantity of TEOS, ethanol, pure water, and chloride to be set to 1:8:4:0.05 by a mole ratio at this time. Perchloric acid was added so that it might become 20% of weight to the weight of the silica gel which doped the perchloric acid considered to generate in this solution, and after 3-hour stirring at a room temperature, the silica gel which gelled for 5 hours, finally performed reduced pressure drying at 150 \*\* for 2 hours, and doped perchloric acid was obtained.

[0108]If it was as a sulfonation thing of the block copolymer which consists of a conjugated diene unit and an aromatic vinyl unit, the sulfonated same butadiene styrene butadiene block copolymer as Example 4 was used. The sulfonation thing was added to the silica gel which doped the perchloric acid obtained above by the same method as Example 4, and the proton conductor was obtained.

[0109]Thus, as a result of measuring the ionic conductivity of the obtained proton conductor by the same method as Example 1, the ionic conductivity in 25 \*\* showed the value of  $2.3 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ . The fall of conductivity was not observed also when saved under a drying atmosphere like Example 1.

[0110]When the tensile strength of the proton conductor obtained in this example was investigated, the almost same pace of expansion and tensile strength as what obtained any proton conductor in Example 4 were shown.

[0111]According to this invention, it turned out that high ion conductivity and processability are shown and the proton conductor which does not have the fall of ionic conductivity under a drying atmosphere is obtained as mentioned above.

[0112](Example 8) In this example, the example which replaced with the phosphoric acid used in Example 4 as Bronsted acid, and compounded the proton conductor using the phosphotungstic acid ( $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  and  $29\text{H}_2\text{O}$ ) which is one of the phosphoric acid derivatives is explained.

[0113]The silica gel which doped phosphotungstic acid was compounded by the same method as Example 7 except having replaced with perchloric acid and having used phosphotungstic acid. However, when adding phosphotungstic acid to the mixed solution of TEOS, ethanol, pure water, and chloride, the weight of phosphotungstic acid added like 45% to the weight of the silica gel which doped the molybdophosphoric acid considered to generate.

[0114]If it was as a sulfonation thing of the block copolymer which consists of a conjugated diene unit and an aromatic vinyl unit, the sulfonated same butadiene styrene butadiene block copolymer as Example 4 was used. The sulfonation thing was added to the silica gel which doped the phosphotungstic acid obtained above by the same method as Example 4, and the proton conductor was obtained.

[0115]Thus, as a result of measuring the ionic conductivity of the obtained proton conductor by the same method as Example 1, the value of  $8.2 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$  was shown. The fall of conductivity was not observed also when saved under a drying atmosphere like Example 1.

[0116]When the tensile strength of the proton conductor obtained in this example was investigated, the almost same pace of expansion and tensile strength as what obtained any proton conductor in Example 4 were shown.

[0117]According to this invention, it turned out that high ion conductivity and processability are shown and the proton conductor which does not have the fall of ionic conductivity under a drying atmosphere is obtained as mentioned above.

[0118](Example 9) Except having replaced with the phosphotungstic acid used in Example 8, and having used the molybdophosphoric acid ( $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  and  $29\text{H}_2\text{O}$ ) which is one of the phosphoric acid derivatives as Bronsted acid, in this example, The proton conductor was compounded by the same method as Example 8, and the ion conductivity was investigated.

[0119]As a result, the high value was shown as ionic conductivity became what has a high sulfonation rate of polyisoprene, and the ionic conductivity in the room temperature at the time of using the polyisoprene whose sulfonation rate is 50% showed the value of  $7.3 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ . The fall of conductivity was not observed also when saved under a drying atmosphere like Example 4.

[0120]When the tensile strength of the proton conductor obtained in this example was

investigated, the almost same pace of expansion and tensile strength as what obtained any proton conductor in Example 4 were shown.

[0121]According to this invention, it turned out that high ion conductivity and processability are shown and the proton conductor which does not have the fall of ionic conductivity under a drying atmosphere is obtained as mentioned above.

[0122](Example 10) In this example, the proton conductor was compounded by the same method as Example 2 except having replaced with TEOS used in Example 2, and having used silicon isopropoxide as raw material which generates silicon oxide.

[0123]Thus, as a result of measuring the ionic conductivity of the obtained proton conductor by the same method as Example 1, the ionic conductivity in 25 °C showed the value of  $9.1 \times 10^{-5}$  S/cm. The fall of conductivity was not observed also when saved under a drying atmosphere like Example 1.

[0124]When the tensile strength of the proton conductor obtained in this example was investigated, the almost same pace of expansion and tensile strength as what obtained any proton conductor in Example 2 were shown.

[0125]According to this invention, it turned out that high ion conductivity and processability are shown and the proton conductor which does not have the fall of ionic conductivity under a drying atmosphere is obtained as mentioned above.

[0126](Example 11) This example explains the example which constituted the electrochromic display device using the proton conductor obtained in Example 4.

[0127]The tungstic oxide ( $\text{WO}_3$ ) thin film was used for the display pole of the electrochromic display device. As shown in drawing 3, the tungstic oxide thin film 3 was formed with electron beam evaporation method on the glass substrate 2 which formed the ITO layer 1 in the surface with weld slag vacuum deposition as a transparent electrode.

[0128]The tungstic oxide ( $\text{H}_x\text{WO}_3$ ) thin film which doped the proton obtained by the following methods was used for the counter electrode.

[0129]First, the tungstic oxide thin film was formed on the glass substrate which formed the ITO electrode like the above-mentioned display pole. Tungstic oxide was used as tungsten bronze ( $\text{H}_x\text{WO}_3$ ) by immersing this glass substrate into chloroplatinic acid ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ) solution, and drying it in a hydrogen air current.

[0130]The electrolyte layer of the electrochromic display device was formed by the following methods. First, the toluene solution of the hydrogenation thing of the butadiene styrene butadiene block copolymer of 20% of a sulfonation rate used for the silica gel which doped the phosphoric acid obtained in Example 1 in Example 4 was added. This electrolyte layer added alumina powder at a rate of 5% by the weight ratio to silica gel, in order to serve also as the light reflector of an electrochromic display device and to make it color white. This mixture was

kneaded until it became slurry form, and it applied to a thickness of 50 micrometers on the surface of the display pole previously obtained with the doctor blade method, and was considered as the electrolyte layer.

[0131]Thus, on the display pole in which the obtained electrolyte layer was formed on the surface, the counter electrode obtained previously was put so that an electrolyte layer might be covered, and to it, the solvent was further volatilized under decompression. The sectional view is shown in drawing 4. Adhesion closure of the end face was carried out with the ultraviolet curing resin 4, and the electrochromic display device was obtained. However, as for 5, in drawing 4, a counter electrode and 7 are electrolyte layers a display pole and 6, and 8 and 9 are lead terminals.

[0132]Thus, the voltage of -1V was impressed to the obtained electrochromic display device for 2 seconds to the counter electrode on the display pole, the display pole was colored, and the operation cycle test which impresses the voltage of +1V for 2 seconds, and decolorizes it after that was done. As a result, after 10000 cycle progress does not have the fall of performance, and coloring and decolorization were able to be performed.

[0133]By using the proton conductor by this invention as mentioned above showed that an electrochromic display device was obtained.

[0134](Example 12) The example which constituted the acid water matter fuel cell which has the section shown by drawing 5 using the proton conductor obtained in Example 4 from this example is explained.

[0135]First, what added the toluene solution of the hydrogenation thing of the butadiene styrene butadiene block copolymer of 20% of a sulfonation rate used for the silica gel which doped the phosphoric acid obtained in Example 1 in Example 4 is kneaded until it becomes slurry form, It applied to 50-micrometer-thick thickness with the doctor blade method on the poly ethylene tetrafluoride (PTFE) board. It removed from the back PTFE plate top which furthermore volatilized toluene under decompression, and the electrolyte layer for fuel cells was obtained.

[0136]As a gas diffusion electrode, the gas diffusion electrode made from E-Tech (platinum holding amount  $0.35\text{mg}/\text{cm}^2$ ) was used. Sprayed the toluene solution of the hydrogenation thing of the butadiene styrene butadiene block copolymer of 20% of a sulfonation rate used in Example 4 which made this gas diffusion electrode distribute the same silica gel as the thing in which the above-mentioned electrolyte layer was formed, and it was made to dry under decompression, and was considered as the electrode. It faced across the above-mentioned electrolyte layer 12 by these electrodes 10 and 11, and the fuel cell consisted of carrying out a hotpress at the temperature of 150 \*\*.

[0137]Thus, the stainless steel block which has the  $\text{H}_2$  gas introduction hole 13, the

combustion chamber 14, and the  $H_2$  gas discharge hole 15 for the obtained fuel cell as drawing 5 showed, It inserted with the stainless steel block with the  $O_2$  gas introduction hole 16, the oxygen room 17, and the  $O_2$  gas discharge hole 18, the whole was fastened with the bolting rods 19 and 20 made from electric insulation construction material (FRP), and it was considered as the fuel cell for an examination. The drain of  $H_2O$ , 22 negative pole terminals, and 23 are positive pole terminals 21 among drawing 5.

[0138]To the fuel electrode, the relation between output current and cell voltage was investigated at the cell examination through the hydrogen which pressurized 3 atmospheres, and the air which pressurized the air pole at 5 atmospheres. The voltage-current curve obtained as a result is shown in drawing 6.

[0139]It turned out that cell voltage is maintaining the above voltage of 0.7V also when the current of  $400 \text{ mA/cm}^2$  is taken out, and the high-output characteristic excellent in the fuel cell obtained by this example is shown.

[0140]As mentioned above, it turned out that the fuel cell of the characteristic excellent in using the proton conductor by this invention is obtained.

[0141]In the example of this invention, as a sulfonation thing of the copolymer which consists of a conjugated diene unit and an aromatic vinyl unit, Although only the example using the sulfonated styrene isoprene styrene block copolymer and the sulfonated butadiene styrene butadiene block copolymer was explained, It cannot be overemphasized that an effect the same as as indicated as an embodiment of the invention, when what sulfonated other polymers which did not explain in the example of a styrene isoprene block copolymer etc. is used is acquired, This invention is not limited to what mentioned the sulfone group as these examples as a polymer which it has in a side chain.

[0142]In the example of this invention, although only the thing using phosphoric acid, perchloric acid, etc. as Bronsted acid was explained, In addition, it is not limited only to the Bronsted acid which it could not be overemphasized that the same effect was acquired, either, also when two or more sorts of boric acid, silicic acid, or these Bronsted acid were used, and mentioned this invention as these examples as Bronsted acid.

[0143]In the example of this invention, although the electrochromic display device and the fuel cell were explained as an electrochemical element using a proton conductor, In addition, the alkaline battery, pH sensor which use a proton as a reactant ion kind, It is not limited to what it could not be overemphasized that the electrochemical element which did not explain could be constituted from an example of an electric double layer capacitor etc., either, and mentioned this invention as these examples as an electrochemical element.

[0144]

[Effect of the Invention]By obtaining a proton conductor by this invention from the compound

which makes silicon oxide and Bronsted acid a subject, and the sulfonation thing of the block copolymer which consists of a conjugated diene unit and an aromatic vinyl unit. The proton conductor which combines the high ion conductivity which does not fall by a drying atmosphere, either, and the outstanding processability was able to be obtained.

[0145]The highly efficient electrochemical element was able to consist of using the proton conductor.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

## DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1]The figure showing the relation between cooking temperature and the ionic conductivity of a proton conductor

[Drawing 2]The figure showing the relation between the ratio of phosphoric acid to TEOS in sol, and the ionic conductivity of a proton conductor

[Drawing 3]The electrode configuration sectional view of the electrochromic display device in one example of this invention

[Drawing 4]The composition sectional view of the electrochromic display device in one example of this invention

[Drawing 5]The composition sectional view of the acid water matter fuel cell in one example of this invention

[Drawing 6]The figure showing the current/voltage characteristics of the acid water matter fuel cell in one example of this invention

[Description of Notations]

1 Transparent electrode layer (ITO layer)

2 Glass substrate

3 Tungstic oxide thin film

4 Sealing resin

5 Display pole

6 Counter electrode

7 Electrolyte layer

8, 9 lead terminals

10 Fuel electrode

11 Oxygen pole

12 Electrolyte layer

- 13 H<sub>2</sub> gas introduction hole
- 14 Combustion chamber
- 15 H<sub>2</sub> gas discharge hole
- 16 O<sub>2</sub> gas introduction hole
- 17 Oxygen room
- 18 O<sub>2</sub> gas discharge hole
- 19, 20 bolting rods
- 21 H<sub>2</sub>O drain
- 22 Negative pole terminal
- 23 Positive pole terminal

---

[Translation done.]



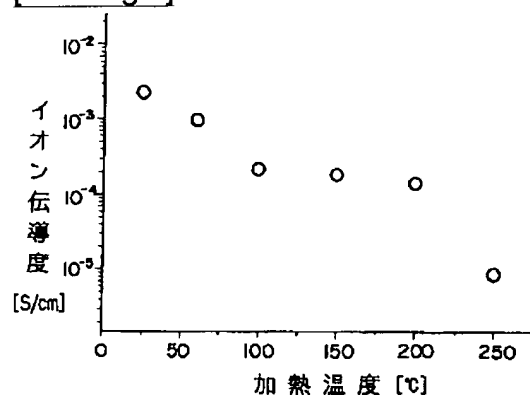
## \* NOTICES \*

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

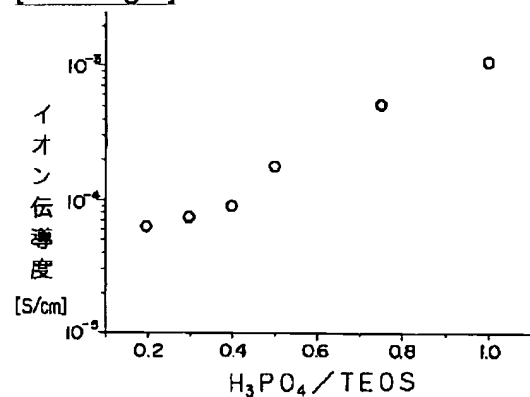
- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

## DRAWINGS

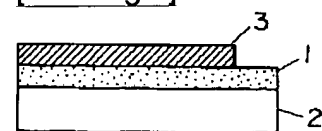
[Drawing 1]



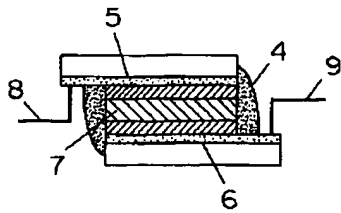
[Drawing 2]



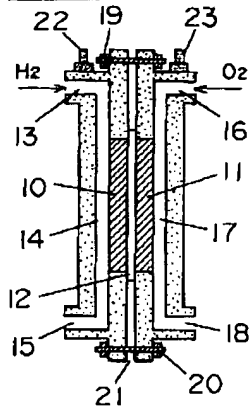
[Drawing 3]



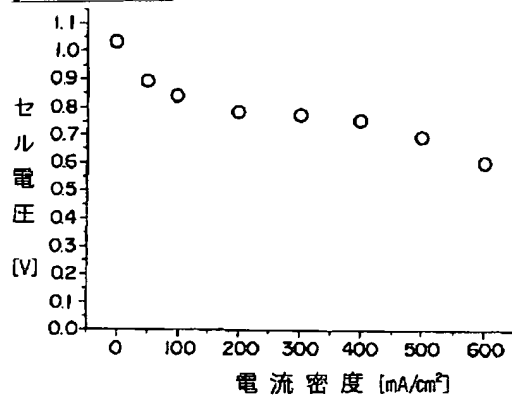
[Drawing 4]



[Drawing 5]



[Drawing 6]



[Translation done.]

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 11203936  
PUBLICATION DATE : 30-07-99

APPLICATION DATE : 19-01-98  
APPLICATION NUMBER : 10007203

APPLICANT : JSR CORP;

INVENTOR : BESSHO KEIICHI;

INT.CL. : H01B 1/06 H01M 8/02 H01M 8/10

TITLE : PROTON-CONDUCTIVE BODY AND ELECTROCHEMICAL ELEMENT USING THE PROTON-CONDUCTIVE BODY

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a conductive body excellent in proton conductivity and workability, by using a compound mainly composed of silicon oxide and a Bronsted acid, and a sulfonate of a block copolymer composed of conjugate diene units and aromatic vinyl units.

SOLUTION: A compound mainly composed of silicon oxide and a Bronsted acid is used as an inorganic compound used for a proton-conductive body. An organic compound comprising sulfonate as a block copolymer composed of conjugate diene units and aromatic vinyl units is used as a binder. Preferably, phosphoric acid or its derivative is used as the Bronsted acid added to silicon oxide. The Bronsted acid acts as a donor of protons and the silicon oxide has a structure with -OH groups joined to its surface in high concentration as end groups. Because protons in the -OH groups perform proton hopping motion, high proton conductivity is exhibited. This proton-conductive body is effective as electrolyte for electrochemical elements.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-203936

(43) 公開日 平成11年(1999) 7月30日

(51) Int.Cl.<sup>5</sup>

識別記号

F I

H 0 1 B 1/06

H 0 1 B 1/06

A

H 0 1 M 8/02

H 0 1 M 8/02

P

8/10

8/10

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願平10-7203

(22) 出願日 平成10年(1998) 1月19日

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(71) 出願人 000004178

ジェイエスアール株式会社

東京都中央区築地2丁目11番24号

(72) 発明者 高田 和典

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72) 発明者 近藤 繁雄

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 滝本 智之 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プロトン伝導体および該プロトン伝導体を用いた電気化学素子

(57) 【要約】

【課題】 プロトン伝導性に優れ、乾燥雰囲気下でもプロトン伝導性の低下がなく、特に加工性に優れたプロトン伝導体を得る。

【解決手段】 酸化ケイ素とブレンステッド酸を主体とする化合物と、共役ジエン単位と芳香族ビニル単位からなるブロック共重合体のスルホン化物よりプロトン伝導体を得る。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸化ケイ素とブレーステッド酸を主体とする化合物、および共役ジエン単位と芳香族ビニル単位からなるブロック共重合体のスルホン化物よりなることを特徴とするプロトン伝導体。

【請求項2】 酸化ケイ素とブレーステッド酸を主体とする化合物、および共役ジエン単位と芳香族ビニル単位からなるブロック共重合体の水添物のスルホン化物よりなることを特徴とするプロトン伝導体。

【請求項3】 前記酸化ケイ素とブレーステッド酸を主体とする化合物が、ゾル-ゲル法により合成されたものであることを特徴とする請求項1あるいは2に記載のプロトン伝導体。

【請求項4】 前記ゾル-ゲル法により合成された酸化ケイ素とブレーステッド酸を主体とする化合物が、100℃以上200℃以下の温度で加熱されることを特徴とする請求項3記載のプロトン伝導体。

【請求項5】 前記ブレーステッド酸が、リン酸あるいはその誘導体であることを特徴とする請求項1あるいは2に記載のプロトン伝導体。

【請求項6】 前記酸化ケイ素とブレーステッド酸を主体とする化合物が、リン酸とシリコンアルコキシドを含むゾルより合成されたものであり、前記ゾルに含まれるリン酸のシリコンアルコキシドに対する混合比が、モル比で0.5以下であることを特徴とする請求項1あるいは2に記載のプロトン伝導体。

【請求項7】 前記ブレーステッド酸が、過塩素酸あるいはその誘導体であることを特徴とする請求項1あるいは2に記載のプロトン伝導体。

【請求項8】 請求項1から7のいずれかに記載のプロトン伝導体を用いた電気化学素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、プロトンを伝導イオン種とするプロトン伝導体、さらには該プロトン伝導体を用いた燃料電池などの電気化学素子に関する。

## 【0002】

【従来の技術】固体中をイオンが移動する物質は、電池をはじめとする電気化学素子を構成する材料として精力的に研究されており、現在 $\text{Li}^+$ 、 $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Cu}^+$ 、 $\text{H}^+$ 、 $\text{F}^-$ など様々な伝導イオン種のイオン伝導体が見いだされている。中でもプロトン( $\text{H}^+$ )を伝導イオン種とするものは、下記に示すように燃料電池、エレクトロクロミック表示素子など様々な電気化学素子への応用が期待されている。

【0003】水素を燃料とした燃料電池では、 $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ の反応が生じる。この反応により生成したプロトンは電解質中を移動し、空気極で $(1/2)\text{O}_2 + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ なる反応により消費される。すなわち、プロトン伝導体を電解質として用いることにより水素を燃

料とする燃料電池を構成することができることになる。現在では、プロトン伝導体としてイオン交換膜を用いた高分子固体電解質型燃料電池の開発が盛んに行われており、据置用電源、電気自動車用の電源などへの応用が期待されている。

【0004】一方、酸化タングステン、酸化モリブデンなどの遷移金属酸化物は結晶格子中のイオンサイトへのプロトンの出入りにより色の変化が生じる。例えば酸化タングstenは淡黄色であるが、 $\text{WO}_3 + x\text{H}^+ + x\text{e}^- \rightarrow \text{H}_x\text{WO}_3$ で表される電気化学反応で結晶格子中にプロトンが挿入されることで青色を呈する。この反応が可逆的に生じるためエレクトロクロミック表示素子あるいは調光ガラスの材料となるが、その際には電解質としてプロトン伝導性のものを用いることが必要である。

【0005】以上のように、プロトン伝導体を電解質として用いることで様々な電気化学素子を構成することができる。このような電気化学素子を構成するために用いられるプロトン伝導体は、室温付近で高いプロトン伝導性を示すことが必要であり、このようなプロトン伝導体としては、ウラニルリン酸水和物あるいはモリブドリン酸水和物などの無機物、あるいはフッ化ビニル系高分子にパーフルオロスルホン酸を含む側鎖のついた高分子イオン交換膜などの有機物が知られている。

【0006】しかしながら、上記の無機プロトン伝導体は、結晶水中のプロトンが伝導に寄与しているため、高温下では結晶水が脱離し、プロトン伝導性が低下する課題があった。

【0007】プロトン伝導体を応用して得られる電気化学素子としての燃料電池、エレクトロクロミック表示素子、などには次に挙げる特性が必要とされている。

【0008】燃料電池は、据置用、電気自動車などの比較的大電流を発生するための電源としての用途が有望視されており、そのためには大面積の固体電解質層を構成する必要がある。

【0009】また、エレクトロクロミック表示素子の利点の一つは、視野角の広さである。エレクトロクロミック表示素子は液晶表示板のように偏光板を用いないため、広い角度から認識することができる。この特性よりエレクトロクロミック素子は液晶表示素子などの他の表示素子に比べて、大面積の表示を行う際に有効であり、このような用途に使用するためにも電解質層の大面積化は不可欠な技術となっている。

【0010】無機質の物質を薄膜状に形成する方法としては、蒸着法、キャスト法などが挙げられる。

【0011】しかしながら蒸着法による薄膜形成法では、コストが高いものとなる上に大面積の薄膜を得ることが困難である。

【0012】キャスト法は、プロトン伝導体を含むゾルを基板上にキャストし、ゲル化することで大面積のプロトン伝導性薄膜を得る方法であるが、このような方法で

得られる薄膜には溶媒が蒸発する際に形成される細孔が存在する。その結果、例えばプロトン伝導体を燃料電池へ応用するさいには、燃料電池の活物質が水素ならびに酸素の気体であるため、これらの気体がプロトン伝導体ゲルの細孔を通過してしまい、発電効率が低下する問題がある。

【0013】このような課題を解決し、大面積の電解質層を作製する一つの方法として、固体電解質粉末に可塑性樹脂を加えて複合化する方法が提案されている。

【0014】しかしながら、先に述べた結晶水によりプロトン伝導が生じる化合物を可塑性樹脂と複合化した場合には、結晶水間でのプロトンのホッピング運動が可塑性樹脂により阻害されるため、プロトン伝導性が低下する、あるいは高温において結晶水が脱離することでもプロトン伝導性が低下するといった課題があった。

【0015】また、イオン交換膜は、比較的容易に加工性に優れた大面積の膜が得られる利点があるが、現在のところ高価なものであり、さらに低コストのプロトン伝導体の開発が望まれていた。また、イオン交換樹脂は含水量が高い状態（数十％）でのみ高いイオン伝導性を示すものであり、乾燥するとプロトン伝導性が低下するという課題も有していた。

【0016】

【発明が解決しようとする課題】発明者らは、以上の課題を解決し、プロトン伝導性に優れ、乾燥雰囲気下でもプロトン伝導性の低下のないプロトン伝導体を得るために、酸化ケイ素とブレインステッド酸を主体とする化合物と、スルホン基を側鎖に持つ重合体よりプロトン伝導体の提案を行った。

【0017】スルホン基を側鎖に持つ重合体の引っ張り強度、可撓性などの機械的性質は、主鎖部分の選択により大きく異なる。すなわち、主鎖の選択が適当でない場合には、得られたプロトン伝導性の加工性が乏しいものとなりうる。

【0018】本発明は、スルホン基を側鎖に持つ重合体において、特に好ましい重合体を選択し、プロトン伝導性とより加工性に優れたプロトン伝導体を提供することを目的とする。

【0019】

【課題を解決するための手段】酸化ケイ素とブレインステッド酸を主体とする化合物、および共役ジエン単位と芳香族ビニル単位からなるブロック共重合体のスルホン化物よりプロトン伝導体を得る。

【0020】酸化ケイ素とブレインステッド酸を主体とする化合物、および共役ジエン単位と芳香族ビニル単位からなるブロック共重合体の水添物のスルホン化物よりプロトン伝導体を得る。

【0021】さらに、酸化ケイ素とブレインステッド酸を主体とする化合物として、ゾルーゲル法により合成されたものを用いる。

【0022】さらに、ゾルーゲル法により合成された酸化ケイ素とブレインステッド酸を主体とする化合物を100℃以上200℃以下の温度で加熱して用いる。

【0023】また、ブレインステッド酸として、リン酸あるいはその誘導体を用いる。また、酸化ケイ素とブレインステッド酸を主体とする化合物としてリン酸とシリコンアルコキシドを含むゾルより合成されたものを用い、前記ゾルに含まれるリン酸のシリコンアルコキシドに対する混合比をモル比で0.5以下とする。

【0024】また、ブレインステッド酸として、過塩素酸あるいはその誘導体を用いる。上記いずれかプロトン伝導体を用いて電気化学素子を得る。

【0025】

【発明の実施の形態】本発明によるプロトン伝導体は、無機化合物と高分子化合物よりなり、請求項1に記載したように、無機化合物が酸化ケイ素とブレインステッド酸を主体とする化合物であり、高分子化合物が共役ジエン単位と芳香族ビニル単位からなるブロック共重合体のスルホン化物であることを特徴とする。

【0026】本発明のプロトン伝導体に用いられる無機化合物としては、発明者らによる先願に記載の酸化ケイ素とブレインステッド酸を主体とする化合物である。酸化ケイ素にブレインステッド酸を加えると、ブレインステッド酸がプロトンのドナーとして作用し、酸化ケイ素の表面には末端基として-OH基が高濃度で結合した構造となる。この-OH基のプロトンがホッピング運動を行うため、高いプロトン伝導性を示す。

【0027】これまでに知られている酸化ケイ素を用いたプロトン伝導体としては、硫酸を表面に担持したシリカゲルが挙げられるが、本発明により得られるプロトン伝導体においてはブレインステッド酸の濃度により-OH基による赤外線吸収スペクトルの位置に変化がみられる。このことより、本発明によるプロトン伝導体は、単に酸を表面に担持しただけのものではなく、酸化ケイ素とブレインステッド酸が化合物を形成したものである。

【0028】また、結晶水によりプロトン伝導が生じる物質を用いた場合には、乾燥雰囲気下では結晶水を失うことにより、プロトン伝導性が低下する。それに対して、本発明によるプロトン伝導体においては、プロトン伝導は酸化ケイ素表面に結合した-OH基を中心に起こっており、このように化学結合した-OH基は乾燥雰囲気下でも脱離しにくいいためプロトン伝導性の低下はほとんど生じない。

【0029】しかしながら、このような酸化ケイ素とブレインステッド酸より得られたプロトン伝導体は、堅く脆い固体状のものであり、さらに粉碎した場合の粉末粒子は成型性に乏しいものであるため、実用素子へ応用するためには結着材との複合化などによりプロトン伝導体の成型性・加工性を高める必要がある。

【0030】ここで結着材として用いられる物質として

は、プロトン伝導性を妨げない物質を用いる必要がある。スルホン基を側鎖に持つ重合体を結着材として用いることにより、酸化ケイ素表面に結合した-OH基のプロトンが、スルホン基の-SO<sub>3</sub>-を介して移動することができ、高いプロトン伝導性を保ったまま高い成型性、加工性を付与することができる。

【0031】ここで用いられるスルホン基を側鎖に持つ重合体としては、請求項1に記載した共役ジエン単位と芳香族ビニル単位からなるブロック共重合体のスルホン化物が好ましい。このような重合体を用いることで、高いイオン伝導性に加えて特に機械的強度、可撓性などの加工性に富むプロトン伝導体を得ることができる。

【0032】本発明において「単位」というのは、単量体がラジカル重合した後の各単量体由来の構造を示すものである。本発明に使用されるスルホン化物を構成する共役ジエン単位は、共役ジエン化合物が重合した後の構造である。共役ジエン化合物の具体例としては、例えば、1,3-ブタジエン、1,2-ブタジエン、1,2-ペンタジエン、1,3-ペンタジエン、2,3-ペンタジエン、イソプレン、1,2-ヘキサジエン、1,3-ヘキサジエン、1,4-ヘキサジエン、1,5-ヘキサジエン、2,3-ヘキサジエン、2,4-ヘキサジエン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、2-エチル-1,3-ブタジエン、1,2-ヘプタジエン、1,3-ヘプタジエン、1,4-ヘプタジエン、1,5-ヘプタジエン、1,6-ヘプタジエン、2,3-ヘプタジエン、2,5-ヘプタジエン、3,4-ヘプタジエン、3,5-ヘプタジエン、シクロペンタジエン、ジシクロペンタジエン、エチリデンノルボルネンなどの他、分岐した炭素数4~7の脂肪族または脂環族ジエン化合物が挙げられる。これらは1種単独で、または2種以上を併用して用いることができる。これらのうち、好ましくは1,3-ブタジエンおよびイソプレンである。

【0033】また、芳香族ビニル単位は、芳香族ビニル化合物が重合した後の構造である。芳香族ビニル化合物の具体例としては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、*o*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、ビニルナフタレンなどが挙げられる。これらは、1種単独で、または2種以上を併用して用いることができる。

【0034】これらの化合物を単量体として使用し、アニオン重合などの公知の重合方法により、ブロック共重合体を合成することができる。好ましいブロック共重合体としては、スチレン-イソプレンブロック共重合体、スチレン-ブタジエンブロック共重合体などの2元ブロック共重合体；スチレン-イソプレン-スチレンブロック共重合体、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体、ブタジエン-スチレン-ブタジエンブロック共重合体などの3元ブロック共重合体などが挙げられるが、この他に、4元以上のブロック共重合体も任意に用

いることができる。特に好ましくは、前述の3元ブロック共重合体である。

【0035】さらに、共役ジエン単位と芳香族ビニル単位からなるブロック共重合体のスルホン化物としては、請求項2に記載した水添物が好ましい。未水添物は架橋されていない二重結合が存在するエラストマーであるのに対して、ブロック共重合体を水添することで、熱可塑性エラストマーで架橋点に相当する分子鎖結束相ができ、その結果、得られるプロトン伝導体の引っ張り強度が高いものとなり、また耐酸化性も高いものとなる。

【0036】請求項2に記載のブロック共重合体の水添物は、上記ブロック共重合体の共役ジエン単位を、公知の触媒および公知の条件を用いて水添して得られる。

【0037】上記ブロック共重合体およびその水添物の重量平均分子量(Mw)は特に制限はなく、ポリスチレン換算で3,000~1,000,000程度である。

【0038】本発明に使用されるスルホン化物は、上記ブロック共重合体またはその水添物を、無水硫酸、無水硫酸/電子供与性化合物錯体、濃硫酸、発煙硫酸、クロルスルホン酸などの公知のスルホン化剤を用い、公知の条件でスルホン化して得られる。

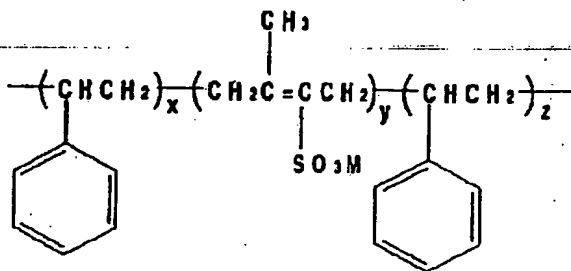
【0039】本発明に使用されるスルホン化物の好ましいスルホン化率は、3モル%~60モル%であり、スルホン化物の有機溶媒への溶解性などの観点から、5モル%~30モル%が特に好ましい。ここで、「スルホン化率」とは、重合体における全単量体単位における、スルホン化された単位の割合をモル%で表したものである。

【0040】また、スルホン酸基の対イオンには特に制限はなく、プロトン、リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩などが用いられる。

【0041】好ましいスルホン化物として、例えばスチレン-イソプレン-スチレンブロック共重合体のスチレン化物の構造式は、(化1)で示される。ただし、(化1)中Mは水素原子またはLi、Na、Kなどの金属原子を示す。

【0042】

【化1】



【0043】酸化ケイ素に結合した-OH基のほとんどは酸化ケイ素表面に存在する。ゾルーゲル法により合成された酸化ケイ素とブレンステッド酸を主体とする化合物は、高表面積のものとなり、-OH基の密度を高いものとすることができる。その結果、プロトン伝導性が

優れたものとなることから、酸化ケイ素とブレーステッド酸を主体とする化合物の合成法として請求項3に記載したゾルーゲル法が好ましく用いられる。

【0044】またさらに、上記のゾルーゲル法により得られた酸化ケイ素とブレーステッド酸を主体とする化合物には、微孔中に溶液が存在しており、ブレーステッド酸はこの溶液中に存在する。そのため、温度や大気中の水蒸気圧の変化により溶液の組成が変化し、プロトン伝導性が変化するなど、特性が不安定となりやすい。このため100℃以上の温度で加熱することで、微孔中に存在する水分が取り除かれ、ブレーステッド酸がアモルファスの骨格に結合した構造となり、その結果、特性が安定化する。例えば、ブレーステッド酸としてリン酸を用い、酸化ケイ素とリン酸を主体とする化合物を得る際に、100℃より低い温度で熱処理したものでは、その赤外吸収スペクトルに $\text{PO}_4^{3-}$ に帰属される吸収ピークが現れ、化合物の微孔中にリン酸水溶液が存在しているものと考えられる。それに対して、さらに高い熱処理温度で加熱した場合、 $\text{PO}_4^{3-}$ に帰属される吸収ピークの強度は低下し、それにともない $\text{Si}-\text{O}-\text{P}$ の構造に帰属される吸収ピークが現れる。これは、用いたリン酸がアモルファスの骨格に結合したことを示唆しており、その結果化合物の構造、特性が安定化される。

【0045】また、加熱温度が200℃を超える場合には、酸化ケイ素とブレーステッド酸を主体とする化合物が、脱水反応により分解し、結晶化することでプロトン伝導性が低下する。以上のことより、プロトン伝導性を低下させずにプロトン伝導体の特性を安定化するためには、ゾルーゲル法により合成された酸化ケイ素とブレーステッド酸を主体とする化合物を、100℃以上200℃以下の温度で加熱することが望ましい。

【0046】また、リン酸あるいはその誘導体は3価のブレーステッド酸であり、この酸を用いてプロトン伝導体を合成した場合にはプロトン濃度が高いものとなり、高いイオン伝導性を示すプロトン伝導体を得られる

ことから、ブレーステッド酸としてはリン酸あるいはその誘導体が特に好ましく用いられる。

【0047】酸化ケイ素とブレーステッド酸を主体とした化合物において、ブレーステッド酸の含有量が多いほど、得られた化合物中の $-\text{OH}$ 濃度が高いものとなり、高いプロトン伝導性を示す。しかしながら、ブレーステッド酸としてリン酸を用いた場合、リン酸の含有量が余りにも高い場合には、得られた化合物が潮解性を示し、多湿雰囲気では生えられたプロトン伝導性が膨潤するなどし、その加工性、成型性が低下するのみならず、プロトン伝導体の電気特性が変化するため、これを用いた電気化学素子の特性が低下する。そのため、酸化ケイ素とブレーステッド酸を主体とする化合物を、リン酸とシリコンアルコキシドを含むゾルより合成する際に、ゾルに含まれるリン酸のシリコンアルコキシドに対する混合比を、モル比で0.5以下とし、得られる化合物が潮解性を示さないものとするのが好ましい。

【0048】また、過塩素酸はプロトンドナーとしての作用が強いため、酸化ケイ素に対するドーパントとしてこのブレーステッド酸を用いた場合、合成されたプロトン伝導体のプロトン伝導性が高いものとなる。このことより、ブレーステッド酸としては過塩素酸が特に好ましく用いられる。

【0049】また、このようにして得られたプロトン伝導体は、比較的容易に大面積の薄膜状に形成することができるため、電気化学素子用の電解質として有効である。

【0050】

【実施例】以下、本発明について実施例を用いて詳細に説明する。

【0051】共役ジエン単位と芳香族ビニル単位からなる共重合体のスルホン化物として、以下の実施例ならびに比較例で用いたものを(表1)にまとめた。

【0052】

【表1】



No.	対応 実施例	ブロック共重合体		スルホン化物		
		種類	重量平均 分子量	スルホン 化率	対 イオン	スルホン化の特徴
1	実施例 1	SISブロック共重合体 (10/80/10)	150000	5	Li	イソプレン部分を 優先的にスルホン化
2	実施例 2	SISブロック共重合体 (10/80/10)	150000	20	Li	イソプレン部分を 優先的にスルホン化
3	実施例 3	BSBブロック共重合体 の水添物(20/60/20)	100000	5	H	スチレンの芳香族部分を スルホン化
4	実施例 4	BSBブロック共重合体 の水添物(20/60/20)	100000	20	H	スチレンの芳香族部分を スルホン化
5	比較例 1	ポリイソプレン	100000	5	Li	イソプレン部分を スルホン化
6	比較例 2	ポリイソプレン	100000	20	Li	イソプレン部分を スルホン化

SISブロック共重合体：スチレン-イソプレン-スチレンブロック共重合体

BSBブロック共重合体：ブタジエン-スチレン-ブタジエンブロック共重合体

【0053】（実施例1）本実施例においては、酸化ケイ素とブレーステッド酸を主体とする化合物としてリン酸をドーブしたシリカゲルを用い、共役ジエン単位と芳香族ビニル単位からなるブロック共重合体のスルホン化物として表1の1で示したスルホン化したスチレン-イソプレン-スチレンブロック共重合体を用いて、プロトン伝導体を作製した実施例について説明を行う。

【0054】まず、リン酸をドーブしたシリカゲルを以下の方法により合成した。シリカゲルを合成するための出発物質としては、テトラエトキシシラン（TEOS）を用い、エタノール中で希釈した。この時、TEOSとエタノールの混合比はモル比で1：4となるようにした。この溶液にさらに純水をTEOSに対してモル比で8、3、6wt%塩酸水溶液をHClがTEOSに対してモル比で0.01、テトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレートと同じく0.01となるように加え、5分間攪拌した。その後、85wt%リン酸水溶液をTEOS： $H_3PO_4$ ＝1：0.5となるよう加え、密閉容器中で3時間攪拌した。最後に5時間ゲル化し、150℃で2時間加熱しリン酸をドーブしたシリカゲルを得た。

【0055】スチレン-イソプレン-スチレンブロック共重合体は、単量体単位を10：80：10の比率でブロック共重合させた重量平均分子量が150000のものである。このブロック共重合体を5%スルホン化し、

イソプレン部分を優先的にスルホン化したスルホン化物を得た。

【0056】以上のようにして得たリン酸をドーブしたシリカゲルを粉碎し、スルホン化物のトルエン溶液中で攪拌した。ただし、シリカゲルとスルホン化物の比が重量比で20：1となるようにした。最後に、攪拌しつつ溶媒を揮発させ、プロトン伝導体を得た。

【0057】このようにして得たプロトン伝導体のイオン伝導度を以下の方法で測定した。プロトン伝導体を200mgを10mmφのペレット状に加圧成形し、その両面に金箔を圧接しイオン伝導度測定用の電極とした。このようにして構成した電気化学セルを用い、交流インピーダンス法により各温度におけるこれらのプロトン伝導体のイオン伝導度を測定した。その結果、25℃におけるイオン伝導度は、 $5.2 \times 10^{-6} S/cm$ であった。

【0058】また、このプロトン伝導体を乾燥剤として五酸化二リンをいれたデシケーター中に入れ、100℃の温度で7日間保存し、その後イオン伝導度を測定したところ伝導度の低下はほとんど観測されなかった。

【0059】以上のように本発明によると、高いイオン伝導性を示し、乾燥雰囲気下でもイオン伝導度の低下のないプロトン伝導体が得られることがわかった。

【0060】（実施例2）本実施例においては、共役ジエン単位と芳香族ビニル単位からなるブロック共重合体

のスルホン化物として表1の2で示したスルホン化したスチレン-イソプレン-スチレンブロック共重合体を用いた以外は、実施例1と同様の方法でプロトン伝導体を作製した。

【0061】スチレン-イソプレン-スチレンブロック共重合体は、単量体単位を10:80:10の比率でブロック共重合させた重量平均分子量が150000のものである。このブロック共重合体を20%スルホン化し、イソプレン部分を優先的にスルホン化したスルホン化物を得た。

【0062】以上のようにして得たスルホン化物を用い、実施例1と同様の方法でプロトン伝導体を作成し、そのイオン伝導度を測定した。その結果得られた25℃におけるイオン伝導度は、 $1.1 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であった。

【0063】また、このプロトン伝導体を乾燥剤として五酸化リンをいれたデシケーター中に入れ、100℃の温度で7日間保存し、その後イオン伝導度を測定したところ伝導度の低下はほとんど観測されなかった。

【0064】以上のように本発明によると、高いイオン伝導性を示し、乾燥雰囲気下でもイオン伝導度の低下のないプロトン伝導体を得られることがわかった。

【0065】(実施例3) 本実施例においては、共役ジエン単位と芳香族ビニル単位からなるブロック共重合体のスルホン化物として表1の3で示したスルホン化したブタジエン-スチレン-ブタジエンブロック共重合体の水添物を用いた以外は、実施例1と同様の方法でプロトン伝導体を作製した。

【0066】ブタジエン-スチレン-ブタジエンブロック共重合体の水添物は、単量体単位を20:60:20の比率でブロック共重合させ、水添した重量平均分子量が100000のものである。このブロック共重合体を5%スルホン化し、スチレンの芳香族部分を優先的にスルホン化したスルホン化物を得た。

【0067】以上のようにして得たスルホン化物を用い、実施例1と同様の方法でプロトン伝導体を作成し、そのイオン伝導度を測定した。その結果得られた25℃におけるイオン伝導度は、 $7.1 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ であった。

【0068】また、このプロトン伝導体を乾燥剤として五酸化リンをいれたデシケーター中に入れ、100℃の温度で7日間保存し、その後イオン伝導度を測定したところ伝導度の低下はほとんど観測されなかった。

【0069】以上のように本発明によると、高いイオン伝導性を示し、乾燥雰囲気下でもイオン伝導度の低下のないプロトン伝導体を得られることがわかった。

【0070】(実施例4) 本実施例においては、共役ジエン単位と芳香族ビニル単位からなるブロック共重合体のスルホン化物として表1の4で示したスルホン化したブタジエン-スチレン-ブタジエンブロック共重合体の

水添物を用いた以外は、実施例1と同様の方法でプロトン伝導体を作製した。

【0071】ブタジエン-スチレン-ブタジエンブロック共重合体の水添物は、単量体単位を20:60:20の比率でブロック共重合させ、水添した重量平均分子量が100000のものである。このブロック共重合体を20%スルホン化し、スチレンの芳香族部分を優先的にスルホン化したスルホン化物を得た。

【0072】以上のようにして得たスルホン化物を用い、実施例1と同様の方法でプロトン伝導体を作成し、そのイオン伝導度を測定した。その結果得られた25℃におけるイオン伝導度は、 $1.8 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であった。

【0073】また、このプロトン伝導体を乾燥剤として五酸化リンをいれたデシケーター中に入れ、100℃の温度で7日間保存し、その後イオン伝導度を測定したところ伝導度の低下はほとんど観測されなかった。

【0074】以上のように本発明によると、高いイオン伝導性を示し、乾燥雰囲気下でもイオン伝導度の低下のないプロトン伝導体を得られることがわかった。

【0075】(比較例1) 比較のために、共役ジエン単位と芳香族ビニル単位からなるブロック共重合体以外の重合体のスルホン化物として表1の5で示したスルホン化したポリイソプレン重合体を用いた以外は、実施例1と同様の方法でプロトン伝導体を作製した。

【0076】ポリイソプレン重合体は、重量平均分子量が100000のものである。このブロック共重合体を5%スルホン化し、イソプレン部分をスルホン化したスルホン化物を得た。

【0077】以上のようにして得たスルホン化物を用い、実施例1と同様の方法でプロトン伝導体を作成し、そのイオン伝導度を測定した。その結果得られた25℃におけるイオン伝導度は、 $2.5 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ であった。

【0078】また、このプロトン伝導体を乾燥剤として五酸化リンをいれたデシケーター中に入れ、100℃の温度で7日間保存し、その後イオン伝導度を測定したところ伝導度の低下はほとんど観測されなかった。

【0079】(比較例2) 比較のために、共役ジエン単位と芳香族ビニル単位からなるブロック共重合体以外の重合体のスルホン化物として表1の6で示したスルホン化したポリイソプレン重合体を用いた以外は、実施例1と同様の方法でプロトン伝導体を作製した。

【0080】ポリイソプレン重合体は、重量平均分子量が100000のものである。このブロック共重合体を20%スルホン化し、イソプレン部分をスルホン化したスルホン化物を得た。

【0081】以上のようにして得たスルホン化物を用い、実施例1と同様の方法でプロトン伝導体を作成し、そのイオン伝導度を測定した。その結果得られた25℃

におけるイオン伝導度は、 $4.8 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ であった。

【0082】また、このプロトン伝導体を乾燥剤として五酸化二リンをいれたデシケーター中に入れ、 $100^\circ\text{C}$ の温度で7日間保存し、その後イオン伝導度を測定したところ伝導度の低下はほとんど観測されなかった。

【0083】実施例1～実施例4および比較例1、比較

例2で得たプロトン伝導体の引っ張り試験を行った。その結果を表2に示す。なお、表2中には、破断点での伸び率、引っ張り強度をNo. 6の試料を1.0として示した。また、参考のために上記で測定したイオン伝導度を示した。

【0084】

【表2】

No.	対応実施例	機械的特性 (No. 6の試料を1とする)		イオン伝導度 [S/cm]
		伸 び 率	引っ張り強度	
1	実施例 1	3.7	4.9	$5.2 \times 10^{-5}$
2	実施例 2	1.5	1.2	$1.1 \times 10^{-4}$
3	実施例 3	5.5	5.7	$7.1 \times 10^{-5}$
4	実施例 4	2.1	2.8	$1.8 \times 10^{-4}$
5	比較例 1	2.6	3.4	$4.0 \times 10^{-5}$
6	比較例 2	1.0	1.0	$8.3 \times 10^{-5}$

【0085】以上の結果より、実施例2、実施例4、比較例2で得たプロトン伝導体は、実施例1、実施例3、比較例1で得たプロトン伝導体よりも高いイオン伝導性を示すことがわかる。また、実施例1、実施例3で得たプロトン伝導体は、比較例1よりも高い引っ張り強度と伸び率を示し、さらに高いイオン伝導度を示し、実施例2、実施例4で得たプロトン伝導体は、比較例2よりも高い引っ張り強度と伸び率を示し、さらに高いイオン伝導度を示すことがわかる。

【0086】すなわち、スルホン化率が高い重合体を用いた場合に高いイオン伝導性を示し、スルホン化率が同じ場合には、共役ジエン単位と芳香族ビニル単位からなるブロック共重合体のスルホン化物を用いた場合に高い引っ張り強度、伸び率を示す。また、スルホン化率が同じ場合に、共役ジエン単位と芳香族ビニル単位からなるブロック共重合体のスルホン化物を用いた場合にの方が高いイオン伝導性を示したが、これは重合体の機械的強度が増したため、イオン伝導の主たる場となるリン酸をドーブしたシリカゲル粒子間の接合性が高まったためと考えられる。

【0087】以上のことから、本発明によると高いイオン伝導性と加工性（機械的強度）を併せ持ったプロトン伝導体を得られることがわかった。

【0088】（実施例5）本実施例においては、酸化ケイ素とブレンステッド酸を主体とする化合物の加熱温度を変化させた以外は、実施例4と同様の方法でプロトン伝導体を作製した。

【0089】まず、リン酸をドーブしたシリカゲルを以下の方法により合成した。シリカゲルを合成するための出発物質としては、実施例1と同様にテトラエトキシシ

ラン（TEOS）を用い、エタノール中で希釈した。この時、TEOSとエタノールの混合比はモル比で1:4となるようにした。この溶液にさらに純水をTEOSに対してモル比で8、3.6wt%塩酸水溶液をHClがTEOSに対してモル比で0.01、テトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレートと同じく0.01となるように加え、5分間攪拌した。その後、85wt%リン酸水溶液をTEOS： $\text{H}_3\text{PO}_4$ =1:0.5となるよう加え、密閉容器中で3時間攪拌した。最後に5時間ゲル化し、 $60^\circ\text{C}$ ～ $250^\circ\text{C}$ の温度で2時間加熱しリン酸をドーブしたシリカゲルを得た。また、比較のために加熱処理を行わず、リン酸をドーブしたシリカゲルを得た。

【0090】共役ジエン単位と芳香族ビニル単位からなるブロック共重合体のスルホン化物としてとしては、実施例4と同じスルホン化したブタジエン-スチレン-ブタジエンブロック共重合体を用いた。

【0091】以上のようにして得たリン酸をドーブしたシリカゲルを粉砕し、スルホン化物のトルエン溶液中で攪拌した。ただし、シリカゲルとスルホン化物の比が重量比で20:1となるようにした。最後に、攪拌しつつ溶媒を揮発させ、プロトン伝導体を得た。

【0092】このようにして得たプロトン伝導体のイオン伝導度を実施例1と同様の方法で測定した。その結果得られた室温でのイオン伝導度とリン酸をドーブしたシリカゲルの加熱温度の関係を図1に示す。但し、図1中において、加熱処理を行わなかったシリカゲルを用いた結果については、熱処理温度を室温の $25^\circ\text{C}$ として示している。

【0093】この結果より、加熱温度が $200^\circ\text{C}$ 以下の

場合にイオン伝導度は $10^{-4} \text{ S/cm}$ を超える高い値を示しており、加熱温度を $200^\circ\text{C}$ 以下とすることで高いイオン伝導性を有するプロトン伝導体を得ることがわかった。

【0094】また、本実施例中で得たプロトン伝導体の引っ張り強度を調べたところ、いずれのプロトン伝導体も実施例4で得たものとはほぼ同じ伸び率と引っ張り強度を示した。

【0095】また、このプロトン伝導体を乾燥剤として五酸化二リンをいれたデシケーター中に入れ、 $100^\circ\text{C}$ で7日間保存し、その後イオン伝導度を測定したところ $100^\circ\text{C}$ 以上で加熱処理を行ったものについては伝導度の低下はほとんど観測されなかったが、加熱処理を行わなかったもの、 $60^\circ\text{C}$ で加熱処理を行ったものについては1桁近くのイオン伝導度の低下が見られた。

【0096】以上のように、ゾルーゲル法により合成された酸化ケイ素とブレンステッド酸を主体とする化合物の加熱温度を $100^\circ\text{C}$ 以上 $200^\circ\text{C}$ 以下とする本発明によると、高いイオン伝導性と加工性を示し、かつ乾燥雰囲気下でもイオン伝導度の低下のないプロトン伝導体を得られることがわかった。

【0097】(実施例6) 本実施例においては、酸化ケイ素とブレンステッド酸を主体とする化合物を得る際のTEOSと $\text{H}_3\text{PO}_4$ の混合比を変化させた以外は、実施例4と同様の方法でプロトン伝導体を作製した。

【0098】まず、リン酸をドーブしたシリカゲルを以下の方法により合成した。シリカゲルを合成するための出発物質としては、実施例1と同様にテトラエトキシシラン(TEOS)を用い、エタノール中で希釈した。この時、TEOSとエタノールの混合比はモル比で1:4となるようにした。この溶液にさらに純水をTEOSに対してモル比で8、3.6wt%塩酸水溶液をHClがTEOSに対してモル比で0.01、テトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレートと同じく0.01となるように加え、5分間攪拌した。その後、85wt%リン酸水溶液を $\text{TEOS}:\text{H}_3\text{PO}_4=1:0.2\sim 1.0$ となるよう加え、密閉容器中で3時間攪拌した。最後に5時間ゲル化し、 $150^\circ\text{C}$ の温度で2時間加熱しリン酸をドーブしたシリカゲルを得た。

【0099】共役ジエン単位と芳香族ビニル単位からなるブロック共重合体のスルホン化物としてとしては、実施例4と同じスルホン化したブタジエンスチレン-ブタジエンブロック共重合体を用いた。

【0100】以上のようにして得たリン酸をドーブしたシリカゲルを粉碎し、スルホン化物のトルエン溶液中で攪拌した。ただし、シリカゲルとスルホン化物の比が重量比で20:1となるようにした。最後に、攪拌しつつ溶媒を揮発させ、プロトン伝導体を得た。

【0101】このようにして得たプロトン伝導体のイオン伝導度を実施例1と同様の方法で測定した。その結果

得られた室温でのイオン伝導度とリン酸をドーブしたシリカゲルを得る際に用いたゾル中のTEOSとリン酸の比( $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{TEOS}$ )の加熱温度の関係を図2に示す。

【0102】この結果より、ゾル中のリン酸濃度が高いほど、高いプロトン伝導性を示すプロトン伝導体を得ることができることがわかった。

【0103】また、本実施例中で得たプロトン伝導体の引っ張り強度を調べたところ、いずれのプロトン伝導体も実施例4で得たものとはほぼ同じ伸び率と引っ張り強度を示した。

【0104】つづいて、これらのプロトン伝導体を $80^\circ\text{C}$ 、相対湿度80%の恒温恒湿槽中で保存し、その経時変化を観察した。その結果、 $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{TEOS}\geq 0.75$ のものについては、プロトン伝導体が膨潤し、プロトン伝導体の機械的強度が極端に低下したものとなった。それに対して、 $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{TEOS}\leq 0.5$ のものについては外観上も変化が見られず、さらに保存後のイオン伝導度を測定したところ、プロトン伝導性についても大きな変化は見られなかった。

【0105】以上のように、リン酸をドーブしたシリカゲルを得る際に用いたゾル中のTEOSとリン酸の比を $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{TEOS}\leq 0.5$ とする本発明によると、高いイオン伝導性と加工性を示し、かつ大気中の水分に対しても安定なプロトン伝導体を得られることがわかった。

【0106】(実施例7) 本実施例においては、ブレンステッド酸として実施例4で用いたリン酸に代えて過塩素酸を用いプロトン伝導体を合成した例について説明する。

【0107】実施例1と同様に、TEOSをエタノールで希釈したものに純水、塩酸を加え、さらに過塩素酸を加えた。この時、TEOSとエタノール、純水、塩酸の量は、モル比で1:8:4:0.05となるようにした。この溶液に、生成すると考えられる過塩素酸をドーブしたシリカゲルの重量に対し20%の重量となるように過塩素酸を加え、室温で3時間攪拌の後、5時間ゲル化し、最後に $150^\circ\text{C}$ で2時間減圧乾燥を行い過塩素酸をドーブしたシリカゲルを得た。

【0108】共役ジエン単位と芳香族ビニル単位からなるブロック共重合体のスルホン化物としてとしては、実施例4と同じスルホン化したブタジエンスチレン-ブタジエンブロック共重合体を用いた。上記で得た過塩素酸をドーブしたシリカゲルに、実施例4と同様の方法でスルホン化物を加え、プロトン伝導体を得た。

【0109】このようにして得たプロトン伝導体のイオン伝導度を実施例1と同様の方法で測定した結果、 $25^\circ\text{C}$ でのイオン伝導度は $2.3\times 10^{-4} \text{ S/cm}$ の値を示した。またさらに実施例1と同様に乾燥雰囲気下で保存した場合も伝導度の低下は観測されなかった。

【0110】また、本実施例中で得たプロトン伝導体の引っ張り強度を調べたところ、いずれのプロトン伝導体も実施例4で得たものとはほぼ同じ伸び率と引っ張り強度を示した。

【0111】以上のように本発明によると、高いイオン伝導性と加工性を示し、乾燥雰囲気下でもイオン伝導度の低下のないプロトン伝導体を得られることがわかった。

【0112】(実施例8) 本実施例においては、ブレinsted酸として実施例4で用いたリン酸に代えてリン酸誘導体の一つであるリンタングステン酸( $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 29\text{H}_2\text{O}$ )を用いプロトン伝導体を合成した例について説明する。

【0113】リンタングステン酸をドーブしたシリカゲルは、過塩素酸に代えてリンタングステン酸を用いた以外は実施例7と同様の方法で合成した。ただし、TEOSとエタノール、純水、塩酸の混合溶液にリンタングステン酸を加える際には、生成すると考えられるリンモリブデン酸をドーブしたシリカゲルの重量に対し、リンタングステン酸の重量が45%なるように加えた。

【0114】共役ジエン単位と芳香族ビニル単位からなるブロック共重合体のスルホン化物としてとしては、実施例4と同じスルホン化したブタジエンスチレン-ブタジエンブロック共重合体を用いた。上記で得たリンタングステン酸をドーブしたシリカゲルに、実施例4と同様の方法でスルホン化物を加え、プロトン伝導体を得た。

【0115】このようにして得たプロトン伝導体のイオン伝導度を実施例1と同様の方法で測定した結果、 $8.2 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ の値を示した。またさらに実施例1と同様に乾燥雰囲気下で保存した場合も伝導度の低下は観測されなかった。

【0116】また、本実施例中で得たプロトン伝導体の引っ張り強度を調べたところ、いずれのプロトン伝導体も実施例4で得たものとはほぼ同じ伸び率と引っ張り強度を示した。

【0117】以上のように本発明によると、高いイオン伝導性と加工性を示し、乾燥雰囲気下でもイオン伝導度の低下のないプロトン伝導体を得られることがわかった。

【0118】(実施例9) 本実施例においては、ブレinsted酸として実施例8で用いたリンタングステン酸に代えてリン酸誘導体の一つであるリンモリブデン酸( $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot 29\text{H}_2\text{O}$ )を用いた以外は、実施例8と同様の方法でプロトン伝導体を合成し、そのイオン伝導性を調べた。

【0119】その結果、イオン伝導率はポリイソプレンのスルホン化率が高いものとなるにつれて高い値を示し、スルホン化率が50%のポリイソプレンを用いた場合の室温でのイオン伝導度は $7.3 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ の

値を示した。またさらに実施例4と同様に乾燥雰囲気下で保存した場合も伝導度の低下は観測されなかった。

【0120】また、本実施例中で得たプロトン伝導体の引っ張り強度を調べたところ、いずれのプロトン伝導体も実施例4で得たものとはほぼ同じ伸び率と引っ張り強度を示した。

【0121】以上のように本発明によると、高いイオン伝導性と加工性を示し、乾燥雰囲気下でもイオン伝導度の低下のないプロトン伝導体を得られることがわかった。

【0122】(実施例10) 本実施例においては、酸化ケイ素を生成する原材料として実施例2で用いたTEOSに代えてシリコンイソプロポキシドを用いた以外は、実施例2と同様の方法でプロトン伝導体を合成した。

【0123】このようにして得たプロトン伝導体のイオン伝導度を実施例1と同様の方法で測定した結果、25℃でのイオン伝導度は $9.1 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ の値を示した。またさらに実施例1と同様に乾燥雰囲気下で保存した場合も伝導度の低下は観測されなかった。

【0124】また、本実施例中で得たプロトン伝導体の引っ張り強度を調べたところ、いずれのプロトン伝導体も実施例2で得たものとはほぼ同じ伸び率と引っ張り強度を示した。

【0125】以上のように本発明によると、高いイオン伝導性と加工性を示し、乾燥雰囲気下でもイオン伝導度の低下のないプロトン伝導体を得られることがわかった。

【0126】(実施例11) 本実施例では、実施例4で得たプロトン伝導体を用い、エレクトロクロミック表示素子を構成した例について説明を行う。

【0127】エレクトロクロミック表示素子の表示極には酸化タングステン( $\text{WO}_3$ )薄膜を用いた。図3に示すように、透明電極としてITO層1をスパッタ蒸着法により表面に形成したガラス基板2上に、酸化タングステン薄膜3を電子ビーム蒸着法により形成した。

【0128】また、対極には以下の方法で得たプロトンをドーブした酸化タングステン( $\text{H}_x\text{WO}_3$ )薄膜を用いた。

【0129】まず、上記の表示極と同様にITO電極を形成したガラス基板上に酸化タングステン薄膜を形成した。このガラス基板を塩化白金酸( $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ )水溶液中に浸漬し、水素気流中で乾燥させることにより、酸化タングステンをタングステンブロンズ( $\text{H}_x\text{WO}_3$ )とした。

【0130】エレクトロクロミック表示素子の電解質層は以下の方法で形成した。まず、実施例1で得たリン酸をドーブしたシリカゲルに、実施例4で用いたスルホン化率20%のブタジエンスチレン-ブタジエンブロック共重合体の水添物のトルエン溶液を加えた。さらに、この電解質層は、エレクトロクロミック表示素子の反射

板も兼ねるため、白色に着色させるために、アルミナ粉末をシリカゲルに対して重量比で5%の割合で加えた。この混合物をスラリー状となるまで混練し、ドクターブレード法により先に得た表示極の表面に50 $\mu$ mの厚さに塗布し電解質層とした。

【0131】このようにして得た電解質層を表面に形成した表示極に、先に得た対極を電解質層を覆うようにかぶせ、さらに減圧下で溶媒を揮発させた。その断面図を図4に示す。さらに、端面を紫外線硬化樹脂4で接着封止し、エレクトロクロミック表示素子を得た。ただし、図4中において5は表示極、6は対極、7は電解質層であり、8、9はリード端子である。

【0132】このようにして得たエレクトロクロミック表示素子に対極に対して表示極に-1Vの電圧を2秒印加し表示極を着色し、その後+1Vの電圧を2秒間印加し消色する作動サイクル試験を行った。その結果、10000サイクル経過後も性能の低下がなく発色・消色を行うことができた。

【0133】以上のように本発明によるプロトン伝導体を用いることにより、エレクトロクロミック表示素子を得られることがわかった。

【0134】(実施例12) 本実施例では、実施例4で得たプロトン伝導体を用い、図5で示した断面をもつ酸素燃料電池を構成した例について説明を行う。

【0135】まず、実施例1で得たリン酸をドーブしたシリカゲルに、実施例4で用いたスルホン化率20%のブタジエンスチレン-ブタジエンブロック共重合体の水添物のトルエン溶液を加えたものをスラリー状となるまで混練し、ポリ4フッ化エチレン(PTFE)板上にドクターブレード法により厚さ50 $\mu$ mの厚さに塗布した。さらに減圧下でトルエンを揮発させた後PTFE板上より剥し、燃料電池用の電解質層を得た。

【0136】ガス拡散電極としてはE-Tech社製のガス拡散電極(白金担持量0.35mg/cm<sup>2</sup>)を用いた。このガス拡散電極に上記の電解質層を形成したものと同一シリカゲルを分散させた実施例4で用いたスルホン化率20%のブタジエンスチレン-ブタジエンブロック共重合体の水添物のトルエン溶液を噴霧し、減圧下で乾燥させ電極とした。この電極10、11で上記の電解質層12をはさみ、150℃の温度でホットプレスすることで燃料電池を構成した。

【0137】このようにして得た燃料電池を図5で示したようにH<sub>2</sub>ガス導入孔13、燃料室14、H<sub>2</sub>ガス排出孔15をもつステンレスブロックと、O<sub>2</sub>ガス導入孔16、酸素室17、O<sub>2</sub>ガス排出孔18をもつステンレスブロックとではさみ、全体を電気絶縁性材質(FRP)製の締め付けロッド19、20で締め、試験用の燃料電池とした。なお図5中、21はH<sub>2</sub>Oのドレイン、22負極端子、23は正極端子である。

【0138】電池試験には、燃料極には3気圧に加圧し

た水素、空気極には5気圧に加圧した空気を通じ、出力電流と電池電圧の関係を調べた。その結果得られた電圧-電流曲線を図6に示す。

【0139】400mA/cm<sup>2</sup>の電流を取り出した際も電池電圧は0.7Vの以上の電圧を維持しており、本実施例により得られた燃料電池が優れた高出力特性を示すことがわかった。

【0140】以上のように、本発明によるプロトン伝導体を用いることで、優れた特性の燃料電池が得られることがわかった。

【0141】なお、本発明の実施例においては、共役ジエン単位と芳香族ビニル単位からなる共重合体のスルホン化物として、スルホン化したスチレン-イソプレン-スチレンブロック共重合体、スルホン化したブタジエンスチレン-ブタジエンブロック共重合体を用いた例についてのみ説明を行ったが、発明の実施の形態として記載したように、スチレン-イソプレンブロック共重合体などの実施例では説明を行わなかった他の重合体をスルホン化したものを用いた場合も同様の効果が得られることはいまでもなく、本発明はスルホン基を側鎖に持つ重合体としてこれら実施例に挙げたものに限定されるものではない。

【0142】また、本発明の実施例においては、ブレンステッド酸としてリン酸、過塩素酸などを用いたものについてのみ説明を行ったが、その他ホウ酸、ケイ酸あるいはこれらのブレンステッド酸を複数種用いた場合も同様の効果が得られることはいまでもなく、本発明はブレンステッド酸としてこれら実施例に挙げたブレンステッド酸にのみ限定されるものではない。

【0143】また、本発明の実施例においては、プロトン伝導体を用いた電気化学素子として、エレクトロクロミック表示素子、燃料電池について説明を行ったが、その他プロトン反応イオン種とする、アルカリ蓄電池、pHセンサー、電気二重層コンデンサなどの実施例では説明を行わなかった電気化学素子を構成することもいまでもなく、本発明は電気化学素子としてこれら実施例に挙げたものに限定されるものではない。

【0144】

【発明の効果】本発明により、酸化ケイ素とブレンステッド酸を主体とする化合物、および共役ジエン単位と芳香族ビニル単位からなるブロック共重合体のスルホン化物よりプロトン伝導体を得ることで、乾燥雰囲気でも低下しない高いイオン伝導性と、優れた加工性を兼ね備えたプロトン伝導体を得ることができた。

【0145】また、そのプロトン伝導体を用いることで、高性能な電気化学素子を構成することができた。

【図面の簡単な説明】

【図1】加熱温度とプロトン伝導体のイオン伝導度の関係を示した図

【図2】ゾル中のTEOSに対するリン酸の比とプロト

ン伝導体のイオン伝導度との関係を示した図

【図3】本発明の一実施例におけるエレクトロクロミック表示素子の電極構成断面図

【図4】本発明の一実施例におけるエレクトロクロミック表示素子の構成断面図

【図5】本発明の一実施例における酸水素燃料電池の構成断面図

【図6】本発明の一実施例における酸水素燃料電池の電流-電圧特性を示した図

【符号の説明】

1 透明電極層（ITO層）

2 ガラス基板

3 酸化タングステン薄膜

4 封止樹脂

5 表示極

6 対極

7 電解質層

8、9 リード端子

10 燃料極

11 酸素極

12 電解質層

13 H<sub>2</sub>ガス導入孔

14 燃料室

15 H<sub>2</sub>ガス排出孔

16 O<sub>2</sub>ガス導入孔

17 酸素室

18 O<sub>2</sub>ガス排出孔

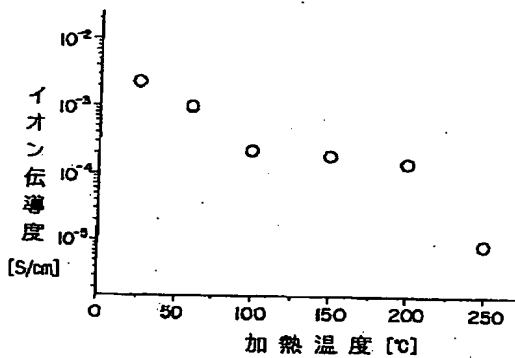
19、20 締め付けロッド

21 H<sub>2</sub>Oドレイン

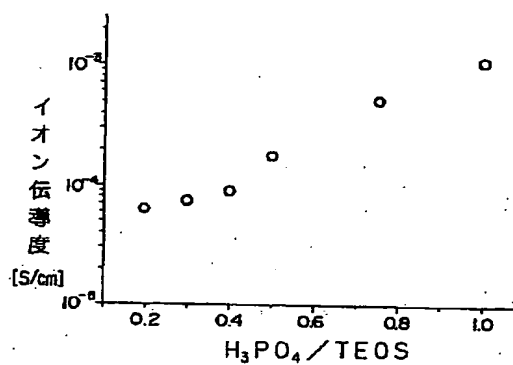
22 負極端子

23 正極端子

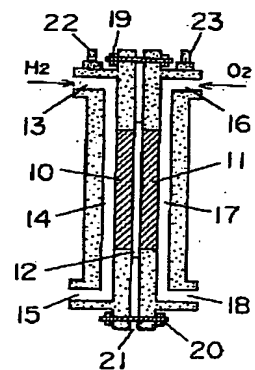
【図1】



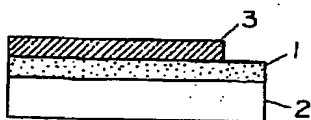
【図2】



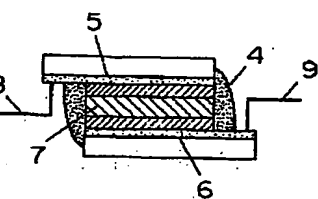
【図5】



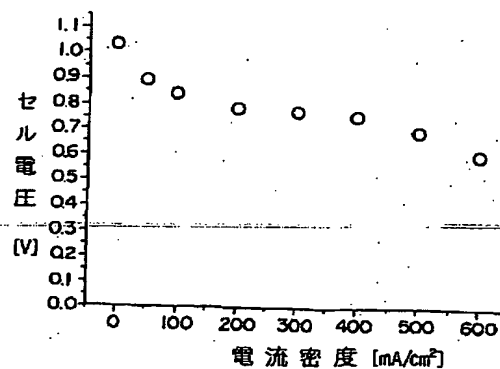
【図3】



【図4】



【図6】



フロントページの続き

(72)発明者 南 努

大阪府大阪狭山市大野台2丁目7番1号

(72)発明者 辰巳砂 昌弘

大阪府堺市丈六445番31号

(72)発明者 竹内 安正  
東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ  
エスアール株式会社内

(72)発明者 別所 啓一  
東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ  
エスアール株式会社内